Section de l'Ingénieur

ENCYCLOPÉDIE DES AIDE-MÉMOIRE

LÉAUTÉ DIRECTEUR

G.-F. JAUBERT

LA GARANCE

ET L'INDIGO

GAUTHIER-VILLARS

MASSON & Cie

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Ce volume est une publication de l'encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire : L. Isler, Secrétaire Général, 20, boulevard de Courcelles, Paris.

N° 257 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

LA GARANCE

ET

L'INDIGO

PAR

GEORGE F. JAUBERT

Directeur de la *Revue générale*
de Chimie pure et appliquée
Docteur ès Sciences
Ancien préparateur de Chimie à l'École Polytechnique

PARIS

GAUTHIER-VILLARS
IMPRIMEUR-ÉDITEUR
Quai des Grands-Augustins, 55

MASSON ET Cie, ÉDITEURS,
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Boulevard Saint-Germain, 120

OUVRAGES DE L'AUTEUR PARUS
DANS LA COLLECTION DE L'ENCYCLOPÉDIE

I. L'Industrie du goudron de houille.
II. L'industrie des matières colorantes azoïques.
III. Matières odorantes artificielles.
IV. Produits aromatiques artificiels et naturels.
V. Les Parfums comestibles.
VI. La Garance et l'Indigo.

PREFACE

—

La Garance et l'Indigo sont deux des plus anciennes couleurs en usage dans la teinture des étoffes. Ces deux substances ont suscité un nombre considérable de travaux, car leur constitution n'a été complètement mise en lumière qu'il y a peu d'années par Graebe et Liebermann, d'une part, et par Adolphe v. Baeyer, d'autre part.

C'est grâce à ces travaux que l'industrie a été dotée de produits artificiels plus purs et obtenus à meilleur compte que les produits naturels. Le produit synthétique pour l'alizarine a totalement remplacé les anciennes poudres de garance et, pour l'indigo, il est en train de suivre la même voie.

En 1869, il fut livré au commerce 1 000 kilogrammes d'alizarine (garance synthétique) en pâte à 20 $^0/_0$, au prix de 34 francs le kilogramme ;

dix ans plus tard, la fabrication de la garance atteignait 4 500 000 kilogrammes et le prix était tombé à 3 francs ; actuellement on peut estimer la production universelle à 15 000 000 de kilogrammes, le prix de vente oscillant autour de 1^{fr},90 le kilogramme.

C'est donc une production de 25 à 30 millions par an.

L'indigo synthétique est de date plus récente sur le marché. Néanmoins il lutte avantageusement avec le produit naturel qu'il est appelé à remplacer totalement dans un avenir peu éloigné. A cette occasion, on ne saurait trop louer l'énergie et la persévérance mises, depuis vingt ans, à la résolution du problème par la *Badische Anilin und Sodafabrik*.

Ce léger aperçu montre donc qu'un aide-mémoire consacré à la Garance et à l'Indigo avait sa place toute marquée dans la collection de l'Encyclopédie.

G. F. Jaubert.

PREMIÈRE PARTIE

—

LA GARANCE

Voici l'ordre dans lequel nous nous proposons d'étudier l'ancienne industrie de la garance et de ses substituts, ainsi que celle de l'alizarine artificielle.

Nous nous en tiendrons aux principales subdivisions des traités de Girardin et de Schützenberger, et c'est à ces deux auteurs, et particulièrement au premier que nous emprunterons tous les détails concernant l'historique et l'industrie des poudres de garance [1].

Nous étudierons, en premier lieu, l'historique de la culture de la garance et sa place dans la classification botanique, puis la fabrication des

---

(1) Voyez aussi : George F. JAUBERT. — *Dictionnaire de Wurtz*, 2e supplément (1899), *article* « Garance ».

poudres de garance, leur classification et leur analyse, enfin l'étude des dérivés et substituts de la garance.

Laissant de côté la garance naturelle, nous passerons alors à l'étude de l'alizarine ou garance artificielle, et nous résumerons les travaux féconds de Graebe et Liebermann.

CHAPITRE PREMIER

—

HISTORIQUE DE LA CULTURE DE LA GARANCE

Cette plante, originaire de l'Asie Moyenne et de l'Europe Méridionale, a été cultivée dans le Levant dès les temps les plus reculés, surtout aux environs d'Andrinople, de Smyrne, de l'île de Chypre, etc. C'est de là qu'elle vint en Europe en passant par la Grèce et l'Italie.

Voici ce que dit Girardin au sujet de son origine : Pline rapporte que les Grecs l'appelaient *erythrodanon* et les Romains *varantia* et plus tard *rubia*. On l'employait à la teinture des laines et des cuirs. Dioscoride affirme que la meilleure garance était celle de Toscane. Les habitants de la Gaule méridionale, d'après le rapport de Strabon, teignaient leurs étoffes en violet en mélangeant le suc du pastel avec celui

de la garance. D'après Guérin, les Celtes cultivaient la même plante sous le nom de *waranche*.

Le nom français *garance* vient de *warantia* ou *verantia*, qu'on donnait au moyen-âge à la racine et qui signifie *couleur rouge* ou *vraie couleur*. Il est remarquable que dans toutes les langues le nom de cette plante rappelle l'usage qu'on en faisait.

Au VIIe siècle, suivant Doublet, et d'après les chartres de Dagobert et de Childebert, on vendait à la foire de St-Denis, près Paris, des racines sèches de garance et des étoffes teintes avec elles. Charlemagne en protégea la culture. Elle prit beaucoup de développement dans les environs de Caen, et l'exportation de ses produits constituait, au moyen âge, une des branches les plus lucratives du commerce de cette ville.

Dès le XIIe siècle, les dames italiennes faisaient usage pour leur habillement de l'*écarlate de Caen*, c'est-à-dire de draps et d'étoffes de laine teints en rouge avec la garance cultivée en Basse-Normandie, et la seule ville d'Ypres en Flandre pouvait entrer en concurrence avec celle de Caen pour ce genre de produits.

Vers le milieu du XVIe siècle, les Flamands et

les Hollandais s'emparèrent de cette branche de l'industrie agricole, qui disparut peu à peu des environs de Caen, où il n'en reste plus le moindre vestige.

Charles Quint favorisa surtout la culture de la garance dans la province de Zélande, qui en peu de temps en fournit annuellement à l'Angleterre pour près de 5 millions de francs. C'est en 1507 que la même culture fut introduite en Silésie, par Jean Huller ; c'est encore en Angleterre qu'on en vendait les produits.

Oubliée pendant de longues années en France, la garance se retrouve, en 1729, à Haguenau, en Alsace, où elle fut introduite par Frantzen, et où Hoffmann bâtit, en 1760, le premier moulin à broyer sa racine. En 1756, un arménien catholique de Julfa, faubourg chrétien d'Ispahan, Johann Altzen, vint s'établir à Avignon, où il fut accueilli par M. de Clausemette, sur les terres duquel il cultiva de la garance sans pouvoir en tirer parti.

Dès 1760, puis sous Louis XVI, le ministre Bertin fit venir de Chypre des graines qui, distribuées en Provence et en Alsace, donnèrent un tel essor à la production qu'en 1789, la première de ces provinces en vendait pour 152 000 livres à l'Angleterre, et que la seconde en expédiait

au même pays, en 1790, près de 50 000 quintaux.

Pendant les guerres de la République et de l'Empire, on délaissa beaucoup cette culture, et on eut recours aux *poudres de Hollande* pour suffire aux besoins de l'Industrie. En l'an IX, il n'y avait en France que 11 moulins à garance, tandis que le seul département de Vaucluse en comptait en 1870 plus de 50 qui fournissaient, année commune, près de 60 millions de kilogrammes de poudre propre à la teinture. Ce ne fut qu'à partir de 1815 que cette industrie agricole se développa d'une manière régulière et normale. La couleur adoptée pour le pantalon et le liséré des habits des troupes contribua surtout à ce remarquable résultat.

En France, la culture de la garance, était surtout concentrée dans le comtat d'Avignon, en Provence, en Languedoc, en Alsace et en Auvergne, depuis 1848, elle s'était développée en Algérie et fournissait des racines de qualité supérieure.

Les garances françaises s'expédiaient dans le monde entier ; mais, par contre, la France recevait de l'étranger, année commune, pour près de 2 millions de racines entières et de poudre.

Voici, dans l'ordre d'importance, les pays qui

fournissaient cette précieuse matière : Deux-Siciles, Turquie, Zollverein allemand, Autriche, États Barbaresques, Toscane, Hollande et les deux Amériques.

La Russie a vu, pendant de longues années, se développer considérablement la culture de cette plante dans ses provinces et le produit qui se vendait alors sous le nom de *marena*, était sans contredit, au dire de Kaepplin, le plus riche en matières colorantes.

CHAPITRE II

—

CLASSIFICATION BOTANIQUE

La garance, d'après Girardin, appartient à la tribu des Étoilées, de la famille des Rubiacées, famille très riche en plantes tinctoriales. Le genre *Rubia* renferme 53 espèces, parmi lesquelles quatre tout au plus étaient particulièrement cultivées :

Rubia tinctorum (garance des teinturiers) dans l'Europe méridionale et moyenne ;

Rubia lucida, même provenance ;

Rubia peregrina, même provenance et en Orient ;

Rubia mungista, dans les montagnes du Népaul, du Bengale et du Japon.

C'est la *Rubia peregrina* qui est, de toutes, la plus riche en couleur ; c'est toutefois la *Rubia tinctorum* qui était l'objet des cultures les plus étendues, c'était la seule cultivée en France et dans le nord de l'Europe.

Bien que cette plante vivace vienne dans toute espèce de terrains, on la cultivait de préférence dans les terres meubles et légèrement humides, exposées au Midi.

On n'employait que la racine, dans laquelle le principe colorant rouge était spécialement accumulé ; mais, ce n'était qu'après 18 mois à trois ans de séjour en terre que ce principe y était en grande proportion ; aussi ce n'était jamais qu'après trois années qu'on arrachait la racine. A Chypre, à Livadia et dans tout le Levant, la récolte ne se faisait même qu'au bout de cinq à six ans ; voilà pourquoi les garances de ses pays étaient plus riches et meilleures que toutes les autres.

La racine se compose de trois parties bien distinctes : un cœur ligneux jaune qui la parcourt dans toute sa longueur, une partie corticale rouge et une pellicule légère et rougeâtre nommée *épiderme*. Comme c'est surtout dans la partie corticale que réside le principe colorant, on cherchait autant que possible à l'isoler des deux aútres. C'était là le but de la mouture que l'on faisait subir habituellement à la racine séchée et vannée.

La racine entière était connue dans le commerce sous le nom d'*alizari*. Ce n'est que lors-

qu'elle avait été pulvérisée qu'on lui donnait le nom spécial de *garance*.

Les alizaris étaient très peu employés pour les opérations de la teinture et il n'y avait guère que les alizaris d'Avignon et d'Auvergne qui se trouvaient sur les marchés de France, les alizaris de Chypre, de Smyrne et de Perse étaient fort rares, celui d'Alsace ne s'y montrait jamais.

Les poudres dites *garances* furent distinguées, d'après leur origine en garance de Hollande, d'Alsace, d'Avignon du Comtat, d'Auvergne, en ajoutant à ces noms d'autres qualifications ou marques qui faisaient connaître la manière dont leur poudre était préparée, la couleur et l'état de cette poudre, enfin le terrain où cette plante avait été cultivée.

CHAPITRE III

—

FABRICATION DES POUDRES DE GARANCE

Après avoir arraché les racines en octobre ou novembre, on les faisait sécher à l'air libre dans le Midi, dans des étuves appropriées en Alsace et en Hollande. On les battait ensuite au fléau, tant pour en détacher le chevelu, une partie de l'épiderme et la terre adhérente, que pour les réduire en fragments de 7 à 8 centimètres environ. On passait le tout au tarare, on tamisait même, ou on vannait à la main pour obtenir un triage parfait et la séparation du billon, c'est-à-dire de l'épiderme et du chevelu.

C'est dans cet état que les cultivateurs livraient aux fabricants de la garance le produit de leurs récoltes ; mais comme les racines n'étaient pas également sèches, qu'elles avaient attiré l'humidité et qu'elles n'étaient pas débarrassées de

toute matière étrangère, on devait les introduire de nouveau dans ses étuves.

Celles-ci construites en maçonnerie, voûtées et munies de porte de fer, étaient chauffées à 60°. Les racines y restaient deux jours ou deux jours et demi. On les plaçait alors sur un grand tamis mécanique à divers compartiments, dont les mailles, plus ou moins serrées, servaient, les plus étroites, à les purger de la poussière terreuse et du billon que n'avait pas enlevés la première opération faite par le cultivateur, intéressé à en laisser le plus possible ; les plus larges, à séparer les racines faibles des plus fortes, qui étaient les plus estimées. Cette opération, qui effectuait tout à la fois un frottement et un tamisage s'appelait *robage*.

On retirait ainsi en moyenne 3 $^0/_0$ de billon terreux, 4 $^0/_0$ d'épiderme et 93 $^0/_0$ de racinées robées. Celles-ci étaient triturées ou moulues à plusieurs reprises sous des meules verticales en pierre de 1^m,60 à 1^m,80 de haut sur 30 à 40 centimètres de large qui faisaient de 22 à 25 tours par minute. On séparait les parties les plus fines des plus grossières au moyen de bluttoirs et de tamis, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le tout fut réduit au même état de division.

Pour les poudres destinées à être employées

directement en teinture, on se servait de tamis allant des nos 60 à 70 ; pour celles qui devaient servir à la fabrication de la *garancine*, on employait des tamis n° 50.

Pour les unes et pour les autres, on en mélangeait bien toutes les parties, puis on les embarillait.

Cent kilogrammes de racines séchées à l'air donnaient de 80 à 83 kilogrammes de poudre. Les garances ainsi obtenues étaient mises dans le commerce avec des marques particulières, variables pour chaque espèce. Ainsi, toujours d'après Girardin, on appelait :

Garance O ou *mulle*, la poudre qui provenait de la mouture du billon du premier étuvage, ou des débris provenant du robage, ou enfin d'un mélange des deux ;

Garance MF ou *mi-fine*, celle qui provenait des racines menues ou radicelles que l'on retirait des racines employées à la préparation de la garance SF ;

Garance SF ou *surfine*, celle qui provenait des racines de choix dont on avait enlevé les radicelles, qui avaient moins de cœur ou de parties ligneuses jaunes ;

Garance FF ou *fine fine*, celle qui provenait de la monture des racines en quelque sorte ro-

bées, et qui contenait, par conséquent, toutes les racines tant fortes que faibles. Cette marque pouvait être considérée comme la poudre normale ;

Garance SFF, *EXTF* ou *surfine fine*, *extra-fine*, celle qui était fabriquée particulièrement avec le cœur ou la partie ligneuse de la racine.

Cette marque donnait moins de fond, parce que le ligneux était moins riche en principes colorants que la partie charnue ou l'écorce, mais elle fournissait une couleur beaucoup plus vive. On l'employait pour quelques teintures fines sur laine et sur soie, et pour la fabrication de la laque de garance.

A Avignon, la meilleure garance était faite avec les racines des palus.

On donne encore aujourd'hui le nom de *palus* aux terres anciennement couvertes de marécages, ces terres engraissées de détritus organiques, animaux et végétaux provenant des êtres vivant jadis dans ces marais, sont éminemment propres à la culture de la garance, et elles fournissaient presque toutes des racines *rouges*, tandis que les autres natures de terres produisaient des racines *rosées*.

Les garances *palus* donnaient en teinture des

couleurs rouge sang ou plus foncées, mais moins brillantes que les garances rosées.

La garance moitié *palus*, moitié *rosée*, faisait une poudre brillante, avantageuse à la vente, et dont les résultats étaient très satisfaisants en teinture. Le brillant de la garance rosée se mêlant au fond riche du palus, il en résultait un rouge tout à la fois fourni et brillant.

Les garances arrivaient d'Alsace en barriques de chêne de 600 kilogrammes et plus : du Midi, en fût de bois blanc de 900 kilogrammes.

Les poudres de garance avaient toutes pour caractères communs une odeur prononcée et une saveur sucrée avec un arrière-goût amer.

La couleur variait suivant les espèces. Elle était jaune ou orangée pour la garance de Hollande, jaune vif pour celles d'Alsace et d'Auvergne, rouge pâle ou rouge foncé pour celle d'Avignon.

La garance de Hollande était triturée grossièrement, celle d'Alsace était un peu plus fine, celle d'Avignon et d'Auvergne étaient en poudre, très fine et homogène.

Les garances de Hollande et d'Alsace ne pouvaient être employées jeunes ; il leur fallait au moins un ou deux ans de tonneau. A deux ans, celle d'Alsace était dans sa vigueur ; au bout de

trois ou quatre ans, elle se détériorait, surtout à l'air. Pendant sa conservation en tonneau, elle fermentait, se durcissait, se prenait en une seule masse, si dure que, pour l'extraire en fût, on était obligé de faire agir le pic ou le ciseau. On disait alors qu'elle était *grappée*.

La garance d'Avignon pouvait être employée au sortir des meules ; néanmoins, elle était meilleure après quelques années de tonneau, elle s'y conservait bien et ne subissait que peu ou point de fermentation ; aussi elle ne se *grappait* jamais. Cependant, après plusieurs années, elle se décomposait avec à peu près les mêmes symptômes que les autres espèces. On pouvait l'utiliser encore dans cet état. Le peu de fermentation qui se manifestait dans cette garance provenait de ce qu'elle renfermait beaucoup moins de substances mucilagineuses, sucrées et amères que les garances de Hollande et d'Alsace. Il est certain que c'est à ces substances qu'il fallait attribuer la fermentation acide qui se développait si énergiquement dans ces dernières poudres.

Les garances d'Avignon, comme celles de Syrie et de Chypre, ayant crû dans des terrains calcaires ou dans d'anciens marais desséchés riches en sel de soude, étaient presque neutres,

et lorsqu'on les traitait par l'eau, elles ne lui cédaient pas de pectine ou d'acide pectique et ne la gélatinisaient donc pas.

Les garances de Hollande, d'Alsace et de Silésie, qui provenaient de terrains sablonneux étaient, au contraire, fortement acides et contenaient une telle quantité de substances mucilagïneuses ou de pectine, que, délayées dans quatre fois leur poids d'eau, elles donnaient à ce véhicule l'aspect d'une gelée qui se coagulait au bout de quelques heures.

De cette différence chimique, il était aisé de conclure que les meilleures garances à employer dans les localités ou les eaux étaient pures, étaient celles qui provenaient de terrains calcaires, tandis que pour les eaux calcaires, on devait préférer les garances acides ou siliceuses.

Quoique foulée avec force dans les tonneaux, la garance retenait entre ses particules une certaine quantité d'air, qui finissait à la longue par agir dans toute la masse et la colorer uniformément, en dédoublant le principe colorant jaune primitif et en le changeant en principe rouge.

Cette théorie donnée par Decaisne, expliquerait pourquoi les poudres de garance gagnaient dans les tonneaux jusqu'à la troisième année.

CHAPITRE IV

—

ANALYSE DES POUDRES DE GARANCE

En raison du prix élevé de la garance, et surtout de la facilité d'introduire dans cette poudre des matières étrangères pulvérulentes que l'œil le plus exercé ne pouvait reconnaître, cette racine était l'objet d'une foule de fraudes.

Ces fraudes consistaient, d'après Girardin, dans l'emploi de substances terreuses ou minérales et dans celui de substances végétales dont la couleur différait peu de celle de la garance.

Voici les matières qu'on y introduisait souvent :

SUBSTANCES MINÉRALES

Brique pilée ;
Ocres rouge et jaune ;
Sable jaunâtre ;
Argile ou terre argileuse jaunâtre.

SUBSTANCES VÉGÉTALES

Sciure de bois de chêne;

Coques d'amandes;

Son;

Écorce de pin;

Bois d'acajou, de campêche, de santal, de sapin, du Brésil, bois jaune, etc.;

Garance ayant déjà servi.

On reconnaissait les premières au moyen de l'incinération des garances; les secondes étaient suffisamment décelées par un essai de teinture.

Voici comment on opérait dans les deux cas :

1° De nombreux essais ayant démontré que la garance bien pure donnait, par l'incinération 5 °/₀ de cendres, il était évident que toute garance qui laissait un poids de cendres plus élevé renfermait des matières terreuses étrangères, provenant soit d'une addition frauduleuse, soit d'un vice de fabrication.

Lorsque l'excédent n'était que de 3 à 4 centièmes, il était probable qu'il résultait d'une mauvaise préparation de la garance, dont le fabricant n'avait pas séparé avec assez de soin, par la mouture, l'épiderme toujours chargé de

terre qui entourait la racine. Mais, lorsque cet excédent dépassait 4 ou 5 centièmes, c'est qu'à coup sûr, il était le résultat d'une fraude.

2° L'*essai par teinture* des garances était tout aussi simple.

On prenait, comme type de comparaison, une bonne garance de même marque que celle dont il s'agissait d'estimer la valeur et la pureté.

On pesait 6 grammes de l'une et de l'autre, au même état de dessiccation, et on teignait comparativement deux morceaux de calicot de 1 décimètre carré de surface, imprimés en mordant de rouge et de noir et bien dégorgés dans un bain de bouse. Voici comment on faisait le garançage :

Dans une grande bassine en cuivre ou en fer blanc, dont le couvercle présentait deux ou un plus grand nombre d'ouvertures assez larges pour y placer des vases en verre d'un demi à trois quarts de litre de capacité, on mettait de l'eau.

On introduisait dans chaque vase 200 ou 300 centimètres cubes d'eau ordinaire chauffée à 30°, le coupon de calicot mordancé et la garance pesée avec soin.

On fixait un thermomètre dans le bain-marie et on chauffait celui-ci avec assez de lenteur pour que l'eau ne parvint à 75° que dans l'espace

d'une heure et demie, mais en évitant surtout les alternatives de température.

Au bout de ce temps, on mettait un excès de sel marin dans l'eau du bain-marie et on portait à l'ébullition,qu'on entretenait pendant un quart d'heure. On retirait ensuite les échantillons, on les rinçait à l'eau froide et on les séchait.

On partageait chaque coupon teint par moitié.

L'une était conservée telle quelle, l'autre était soumise aux avivages suivants :

On passait en hypochlorite de chaux à 0°,25, à la température de 35°, pendant 5 minutes. On lavait avec soin, on donnait successivement deux eaux de savon pendant 5 minutes, l'une à 40°, l'autre à 60°, en employant 2 grammes 5 de savon blanc par litre d'eau.

Après rinçage parfait, on avivait dans une eau de savon légère, à laquelle on ajoutait quelques centigrammes de bichlorure d'étain. On terminait par un nouveau savonnage qu'on commençait à 60° et qu'on poussait jusqu'à ébullition.

On lavait, on rinçait, on séchait avec soin, et alors, on comparait.

La garance qu'on essayait était d'autant meilleure qu'elle fournissait une nuance plus rapprochée de celle qui était propre à la garance type.

Quelles que fussent les poudres végétales qui avaient été introduites par fraude dans les garances, que ce fussent des poudres tinctoriales ou des poudres inertes, elles ne pouvaient jamais induire en erreur sur la véritable valeur tinctoriale du mélange, attendu que les couleurs qu'elles fournissaient et qui saturaient les mordants, en même temps que la matière rouge de la garance, ne pouvaient résister comme celle-ci à l'action des avivages ; elles lâchaient, comme on dit, dans les bains de savon et de sel d'étain, et il ne restait, en définitive, sur les tissus, que la couleur due à la garance. Les avivages étaient donc nécessaires, surtout pour faire connaître la solidité et la vivacité des nuances obtenues.

Quand on procédait à l'essai des garances d'Alsace, de Hollande, de Belgique et de toutes les autres garances jaunes (Silésie, Rhin, mer Caspienne), bien différentes de celles d'Avignon et du Levant en ce qu'elles ne renfermaient presque pas de carbonate de chaux et avaient une réaction vraiment acide, il fallait ajouter dans le bain de teinture de la craie, un cinquième environ du poids de la poudre, autrement les couleurs obtenues n'avaient aucune solidité et ne supportaient pas les avivages. Cette addition était indispensable dans les pays où, comme en

Alsace, les eaux sont exemptes de carbonate de chaux.

Ce fait fut signalé pour la première fois par Haussmann. Voici dans quelles circonstances curieuses Haussmann découvrit l'influence avantageuse de la craie dans la teinture en garance d'Alsace. Cet industriel avait, en 1773, à Rouen, dans le faubourg Saint-Hilaire, et sur la petite rivière de Robec, un établissement où il préparait des très beaux rouges d'Andrinople et confectionnait des indiennes dont les couleurs vives et brillantes rivalisaient avec celles de Schüle d'Augsbourg, dont les produits en ce genre étaient les plus renommés à cette époque.

Ayant, quelques années après, transporté son industrie au Logelbach, près de Colmar, il éprouva les plus grandes difficultés pour teindre les rouges, quoiqu'il employât toujours les mêmes mordants.

Possédant certaines connaissances chimiques, Haussmann ne tarda pas à trouver la cause de cette singularité. Il reconnut que la nature des eaux du Logelbach différait beaucoup de celle des eaux de Rouen, en ce que ces dernières contiennent en dissolution du carbonate de chaux dont les premières sont dépourvues.

Partant de cette idée, qua la garance renferme

un acide particulier qui s'oppose à la fixation intime de ses parties colorantes sur les tissus chargés d'alumine et d'oxyde de fer, il pensa que le carbonate de chaux des eaux de Rouen avait pour effet utile de saturer cet acide sans nuire à la matière colorante de la racine, et, par une conséquence toute naturelle, il songea à restituer aux eaux du Logelbach, le principe qui leur manquait en introduisant dans les chaudières de teinture une certaine proportion de craie.

Le succès confirma ses prévisions théoriques, et, dès lors, il obtint des couleurs garance aussi belles et aussi solides que celles qu'il avait préparées à Rouen.

Cette particularité fut bientôt connue des autres indienneurs, qui profitèrent de la découverte de Haussmann, et l'addition de craie aux bains de teinture a été continuée tant qu'on a fait usage des garances en Alsace (1).

En Normandie, où les eaux sont très calcaires, cette précaution n'était pas nécessaire.

M. Pernod avait un moyen assez prompt de reconnaître la nature des poudres tinctoriales introduites frauduleusement dans les garances et les garancines.

---

(1) Lettre de J.-M. Haussmann à Berthollet, 23 juin 1791 (*Ann. Chim. et Phys.*, **10**, 326.)

On plongeait, pendant une minute, une feuille de papier blanc de 10 à 15 centimètres de côté dans un bain faible de bichlorure d'étain.

Ce réactif se préparait avec 10 parties d'étain, 25 d'acide azotique et 55 d'acide chlorhydrique.

La dissolution était étendue de deux fois son volume d'eau. On posait ensuite cette feuille sur une lame de verre ou sur une assiette et on la saupoudrait, à l'aide d'un tamis, de la garance à essayer.

Au bout d'une demi-heure, on remarquait, sur tous les points du papier occupés par les parcelles de bois étrangers, les colorations suivantes :

Des points rouge cramoisi avec le bois de Brésil ;

Des taches de couleur violette avec le bois de Campêche ;

Une coloration jaune avec le bois de Cuba, etc., tandis que les parties du papier correspondant à la poudre de garance ne contractaient qu'une légère couleur jaune.

On opérait de la même manière pour reconnaître les substances tannantes, sauf qu'on humectait le papier, non plus avec du bichlorure d'étain, mais avec une dissolution ancienne de sulfate de fer, puis, après une dessiccation, avec de l'alcool rectifié.

Au bout d'un quart d'heure, on apercevait très bien, sur tous les points du papier occupés par les parcelles de la poudre astringente, des taches d'un noir bleu, d'autant plus intense que la matière ajoutée n'était plus riche en tanin. La garance pure ne communiquait au papier qu'une coloration rouille ou brun clair.

Le procédé de M. Pernod n'était qu'une modification de celui qu'on suivait dans les laboratoires de Normandie.

Là, d'après Girardin, on pesait 5 grammes de garance ou de garancine, on versait dans 30 grammes d'eau distillée chaude et on laissait infuser jusqu'à refroidissement en remuant souvent. On filtrait et, dans le liquide clair, on cherchait la présence des bois colorants (campêche, lima, bois jaune), au moyen de bichlorure d'étain, celle des matières tannantes (sciure de chêne, extrait de châtaignier surtout) par le sulfate de fer. Cette méthode était peut-être encore plus commode et certaine que celle donnée plus haut.

CHAPITRE V

—

DÉRIVÉS ET SUCCÉDANÉS DE LA GARANCE

1. Garancine. — En 1827, Robiquet et Colin désignèrent, sous le nom de *charbon sulfurique de garance*, le produit brun obtenu en traitant la poudre d'alizari par un poids égal d'acide sulfurique concentré. Ils avaient constaté que cet acide détruit tous les principes immédiats autres que l'alizarine. L'alizarine est alors dans un état qui lui permet de s'unir plus facilement aux tissus mordancées.

Le *charbon sulfurique* que Lagier, Robiquet et Colin mirent dans le commerce en 1828, eut beaucoup de peine à entrer chez les teinturiers et surtout chez les indienneurs ; mais, peu à peu, on modifia son mode de préparation et on arriva à obtenir un produit analogue n'ayant plus les inconvénients du premier; il reçut le nom de *garancine.* Son importance était telle vers 1870,

que plus de dix millions de kilogrammes de garance étaient employés à sa fabrication, dans les seules usines des environs d'Avignon.

Voici le procédé qui était généralement suivi dans ces usines, d'après M. Girardin. Dans de grands réservoirs en bois, munis d'un double fond à clairevoie, sur lequel était fixé une toile ou filtre en laine, on introduisait successivement 1000 litres d'eau froide, 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 66° et 100 kilogrammes de garance ; on brassait le tout et on laissait macérer pendant douze heures. On faisait alors écouler le liquide au moyen d'un tuyau à robinet placé dans le double fond.

La pâte qui restait sur le filtre était enlevée et introduite dans une cuve où on la délayait avec une quantité d'eau suffisante, de manière à en former une bouillie un peu épaisse ; on l'aspergeait, en remuant continuellement, avec 30 kilogrammes d'acide sulfurique concentré ; on fermait la cuve et on portait le tout à l'ébullition au moyen d'un jet de vapeur qu'on maintenait pendant deux ou trois heures.

Le liquide encore chaud était conduit par un tuyau adapté au fond de la cuve, dans un grand réservoir à filtre, à moitié rempli d'eau froide.

La pâte qui était retenue par le filtre était

lavée à plusieurs reprises à l'eau froide, jusqu'à neutralité parfaite.

Les eaux provenant de ces lavages étaient colorées en jaune; elles renfermaient beaucoup d'acide sulfurique et de sulfate de chaux, un dérivé pectique très abondant, de l'acide oxalique et de matière colorante. On les laissait couler généralement dans les cours d'eau qui se trouvaient à proximité des établissements où l'on fabriquait la garancine. M. Pernod, d'Avignon, avait fait connaître un procédé très simple qu'il employait pour retirer l'acide oxalique et la matière colorante; cette dernière fournissait en teinture des nuances plus fines, et au moins aussi solides que celles obtenues avec la garance [1].

Pour le dernier lavage, on employait dans beaucoup de fabriques de l'eau légèrement alcaline, pour qu'il restât le moins possible d'acide dans la garancine.

Celle-ci bien égouttée était distribuée dans des sacs en sparterie qu'on soumettait ensuite à l'action d'une presse hydraulique.

Les tourteaux qu'on en retirait étaient desséchés complètement dans des étuves, puis passés

---

(1) *Bull. Soc. Industr. de Mulhouse*, août 1870, 414.

sous des meules pour être réduits en poudre fine. Cent parties de garance fournissaient trente-quatre à trente-sept parties de garancine. Celle-ci avait une couleur brune plus ou moins foncée, n'avait ni odeur, ni saveur bien marquée, et cédait très aisément son principe colorant à l'ammoniaque, à l'eau d'alun bouillante, à l'éther, à l'alcool, au sulfure de carbone, à la benzine, à la glycérine chaude, aux huiles grasses, à l'acide acétique et surtout à l'esprit de bois bouillants.

Tous ces liquides prenaient une belle teinte rouge, qu'ils perdaient en très grande partie par le refroidissement ou par l'addition d'acides minéraux et de sels neutres.

Sous le même poids, la garancine avait un pouvoir colorant trois ou quatre fois plus fort que les bonnes garances, et, plus facilement que ces dernières, elle abandonnait sa matière colorante aux tissus dans les opérations de la teinture.

Les couleurs qu'elle fournissait étaient plus vives, mais un peu moins solides, elle ne pouvait servir à la production des nuances roses, et les violets qu'elle donnait n'étaient jamais aussi beaux que ceux qu'on obtenait avec la garance.

Le manque de solidité des couleurs à la garancine tenait uniquement, d'après M. Ed.

Schwartz, à la présence d'une petite quantité d'acide sulfurique que, malgré de nombreux lavages, le ligneux de la garancine retenait avec opiniâtreté dans ses pores.

La garancine avait, sur la garance, le grand avantage de ne presque pas salir ou colorer les parties des calicots non mordancées, de sorte qu'en sortant des bains de teinture, les pièces n'avaient besoin que d'un simple bain de son ou de savon et d'un léger chlorage pour être blanchies ou avivées.

2. Garanceux. — Léonard Schwartz, de Mulhouse, avait pris un brevet d'invention pour la fabrication de la garancine avec les résidus de la garance qui avait déjà servi à la teinture.

Cette matière, qu'il avait nommée garanceux, avait une valeur tinctoriale beaucoup moindre que la bonne garance d'Avignon.

Il en fallait trois parties et demie et même quatre parties pour en remplacer une de cette dernière.

M. Steiner avait importé le même mode de fabrication en Angleterre.

Mais ce produit ne remplaçait qu'imparfaitement la garancine; il ne pouvait servir qu'à la fabrication des genres d'impression sans violet

et qui ne demandaient pas des couleurs très vives.

3. Fleur de garance. — Ce produit, mis dans le commerce par Julian et Roquer, de Sorgues (Vaucluse), n'était autre chose que de la garance lavée à froid avec de l'eau légèrement acidulée pour la débarrasser de toutes ses parties solubles, mucilagineuses, sucrées, etc., qui accompagnaient les principes colorants, et dont la combinaison avec les mordants de fer avait une influence fâcheuse sur les violets, quand elles étaient encore présentes lors de la teinture. Voici comment la *fleur de garance* était fabriquée en grand.

La garance ordinaire était brassée convenablement dans de grandes caisses, semblables à celles qui servaient pour la garancine, avec de l'eau additionnée d'une à deux parties d'acide sulfurique ou chlorhydrique pour cent parties de poudre. Après quelques heures de macération, on faisait écouler le liquide dans des réservoirs ou cuviers de fermentation.

La pâte restée sur les filtres était lavée à plusieurs reprises, et, lorsqu'elle était suffisamment égouttée, elle était soumise aux presses hydrauliques dans des sacs.

On faisait ensuite sécher à l'étuve, on triturait

les tourteaux sous des meules et on embarillait.

Tous les liquides provenant de ce traitement étaient mis à fermenter avec un peu de levure de bière, puis distillés pour en retirer l'alcool.

Celui-ci avait une odeur spéciale, piquante, fort désagréable, qui était due à des produits analogues à ceux qui se trouvent dans les esprits de pomme de terre, de betterave et de grains.

On était parvenu à l'en dépouiller, au moins en très grande partie, en faisant passer ses vapeurs à travers du charbon de bois ou de la pierre ponce. Dans tous les cas, on ne l'appliquait qu'à la fabrication des vernis, de l'éther et du chloroforme, 100 kilogrammes de bonne garance palus fournissaient près de dix litres d'alcool à 89°, les qualités inférieures de sept à huit litres, et le rendement en fleur variait de 45 à 60 kilogrammes.

Cette fleur était devenue promptement d'un usage assez général en Normandie et en Alsace en 1870, et on en fabriquait dans le département de Vaucluse plusieurs millions de kilogrammes, 100 kilogrammes de ce produit tinctorial représentaient, par leur pouvoir colorant, 200 kilogrammes de garance et donnaient des nuances rouge rose, plus belles et plus solides ; mais les violettes ne l'emportaient sur celles fournies par

la garance ordinaire qu'autant que la fleur avait été soumise à des lavages à l'eau pure, non calcaire, et avait subi la fermentation alcoolique dans les cuves sans le concours des acides.

Ce dernier procédé, suivi dans certaines fabriques, s'exécutait en maintenant la garance délayée dans l'eau, pendant cinq à six jours, à une température de 25°. La fermentation ne tardait pas à s'établir, avec ou sans levure de bière, et quand elle était terminée, on laissait la garance se réunir sur les filtres d'où on l'enlevait pour la soumettre à la presse, la sécher et la faire passer sous les meules. Toutes les eaux étaient distillées pour en extraire l'alcool.

La fleur de garance, ainsi préparée, était réservée pour la fabrication des violets, tandis que la première ne servait que pour les rouges et les roses. Non seulement ces couleurs étaient plus belles, mais les blancs étaient moins chargés, l'arrivage était ainsi plus facile, et les mordants n'avaient pas besoin d'être aussi concentrés qu'avec la garance ordinaire. En somme, il y avait économie à substituer à celle-ci la fleur de garance.

4. Alizarine naturelle. — Ce produit, dû à MM. Pincoff et Schunk, de Manchester, qui

l'avaient livré les premiers au commerce, n'était autre chose que de la garance soumise en vase clos à l'action de la vapeur d'eau surchauffée. Dans ces conditions, le principe jaunâtre, que MM. Pincoff et Schunk appelaient vérantrine, disparaissait, se modifiait ou se détruisait. Certains fabricants remplaçaient la garance par de belles garancines qu'ils surchauffaient au bain d'huile, ou d'alliage fusible, ou de sable, ou même par la vapeur.

Quoi qu'il en soit, la matière ainsi traitée possédait des qualités spéciales ; elle fournissait, avec les eaux calcaires, de belles nuances violettes pour lesquelles il n'y avait nul besoin d'avivages, ce qui permettait d'unir au violet des nuances cachou, que l'action du savon altérait.

L'*alizarine commerciale,* plus connue dans les ateliers sous le nom de *pincoffine*, était donc, sous ce rapport, supérieure à la garance et à la garancine, mais elle ne pouvait fournir, aussi bien que celle-ci, les autres nuances, notamment les roses et les rouges ; en outre, elle était un peu moins solide que la garancine, et il en fallait un quart de plus en poids pour saturer un mordant de violet.

5. Extraits de garance. — Dans l'intérêt des imprimeurs sur tissus, on fit bien des essais pour isoler le mieux possible la matière colorante de la garance afin de l'appliquer directement, pour rendre ainsi les opérations de l'impression plus rapides et réaliser en même temps de plus beaux effets de coloration.

Pour cela, on avait eu recours à l'emploi de divers dissolvants (alcool, esprit de bois, sulfure de carbone, eau d'alun, etc.), qu'on faisait agir sur la garance ou ses dérivés (garancine, garanceux, fleur de garance) dont il vient d'être question.

Mais, pendant longtemps, les produits livrés au commerce sous nom d'*extrait alcoolique de charbon sulfurique* (Robiquet et Colin), *colorine* (Lagier et Thomas, Girardin et Greley), *rubérine* (Castellan), *carmin de garance* (Schwartz), *azale* (Gerber et Dollfus), *extrait de garance* (Kœchlin, Verdeil et Michel, Vilmorin, Leitenberger, Rieu, etc.), revenaient à des prix trop élevés pour être adoptés dans la pratique.

La *purpurine commerciale*, l'*alizarine verte*, l'*alizarine jaune* de Schaaff et Lauth, de Strasbourg, l'*alizarine* de Rochleder, les *extraits* de Meissonnier et Pernod, reçurent des imprimeurs un accueil favorable et, quoique d'un prix encore

assez élevé, ils servaient, en 1875, pour les couleurs d'application sur tissus portant des dessins légers, ou ce qu'on appelait le genre *garance vapeur*.

6. Purpurine commerciale. — Lorsqu'on épuisait la garance par de l'eau chargée de 4 à 5 millièmes d'acide sulfureux et de 3 à 5 °/₀ d'acide sulfurique ou chlorhydrique, et qu'on chauffait les liquides, colorés en jaune orangé, à 50 ou 60°, il se déposait, en moins de 20 à 30 minutes, des flocons d'un rouge orangé de *purpurine brute*.

Cette matière, lavée à l'eau froide jusqu'à l'élimination de toute trace d'acide et séchée, était à l'état de poudre ou en écailles plus ou moins larges ; c'était de la purpurine plus ou moins pure ; on l'utilisait dans la teinture des soies et des laines, ainsi que pour la préparation de très belles laques rouges et roses de garance.

Si les eaux mères, d'où cette purpurine avait été enlevée, étaient portées et maintenues à l'ébullition pendant une ou deux heures, il se dégageait de l'acide carbonique et il se précipitait en assez grande abondance une matière pulvérulente vert noirâtre, qui n'était autre chose que l'alizarine colorée par une substance résineuse

d'un noir verdâtre très foncé ; celle-ci paraissait être le résultat d'une altération sous l'influence des acides. C'est là ce que Kopp nommait : *alizarine verte*, et qui servait de matière première pour la préparation d'un extrait alizarique pur pour violets et lilas d'impression. Elle communiquait, par voie de teinture, aux tissus mordancés une magnifique couleur rouge, en respectant les blancs.

Quant à l'alizarine jaune du même chimiste, on l'obtenait en faisant bouillir une partie d'alizarine verte avec 15 ou 20 parties d'huile de schiste légère pendant 15 minutes, décantant l'huile devenue claire, la laissant refroidir jusqu'à 100°, et l'agitant très vivement avec 10 à 15 °/₀ d'une lessive faible de soude caustique. Celle-ci s'emparait immédiatement de toute l'alizarine en se colorant en un bleu pourpre magnifique.

En décantant le liquide alcalin et le sursasurant par de l'acide sulfurique faible, on précipitait un magma cristallin jaune, d'où le nom d'alizarine jaune, qu'il ne restait plus qu'à laver et à sécher, ou qu'on laissait à l'état de pâte pour la livrer à la consommation.

Voici par quels chiffres on peut présenter très approximativement, d'après M. D. Kœpplin cité par Girardin, les pouvoirs colorants de ceux de

ces produits qui étaient le plus généralement employés en prenant comme terme de comparaison le pouvoir tinctorial d'une bonne garance d'Avignon :

Désignation	Pouvoir colorant
Garance d'Avignon	1
Fleurs de garance	2
Pincoffine . . . . , . .	3 à 3,5
Garancine	4 à 4,5
Carmin de Schwartz	8
Extrait de Pernod	16
Extrait de Leitenberger	16
Extrait de Schaaff et Lauth . . .	16
Alizarine verte de E. Kopp	40
Colorine Lagier	70
Alizarine cristallisée	90

7. Laques de garance. — C'est en traitant la garance par l'eau d'alun bouillante et précipitant ensuite la liqueur colorée par les alcalis ou les carbonates alcalins, qu'on obtient encore aujourd'hui les *laques de garance*, qui servent dans la peinture à l'aquarelle et à la miniature, à la décoration des fleurs artificielles et dans l'impression.

D'après Girardin, le plus ancien procédé, dû à Mérimée, consiste à laver la garance, d'abord

avec de l'eau pure, puis avec une eau additionnée de carbonate de soude, et enfin à l'épuiser avec une dissolution d'alun ; la décoction, d'un beau rouge, est décomposée par l'ammoniaque.

On perd ainsi beaucoup de matière colorante, mais la laque obtenue est très belle.

Le procédé de Robiquet et Colin est beaucoup plus économique, tout en fournissant une laque aussi belle.

On lave la garance quatre fois de suite avec quatre fois son poids d'eau froide ; elle passe alors du jaune au rouge.

On broie le résidu avec $\frac{1}{2}$ partie d'alun et 6 parties d'eau ; on laisse macérer le tout pendant six heures à la température de 50°, on filtre, on exprime, on précipite la liqueur avec du carbonate de soude, et on recueille la laque sur un filtre pour la laver avec soin.

Dans le procédé de Persoz, on lave d'abord la garance avec de l'eau tenant en dissolution une certaine quantité de sulfate de soude, puis on la fait bouillir pendant quinze à vingt minutes avec dix fois son poids d'une solution bouillante d'alun renfermant un dixième de ce sel. On filtre le tout au travers d'un filtre en laine ; la liqueur, fortement colorée, est mise à refroidir jusqu'à 35 ou

40°, on la neutralise alors par le carbonate de soude et on la porte à l'ébullition ; il se forme, dans ce cas, du sulfate d'alumine basique qui entraîne, en se précipitant, la matière colorante et donne naissance à une laque qui n'a plus besoin que d'être lavée pour servir à tous les usages auxquels on la destine. Elle a, sur les autres laques, l'avantage de se présenter sous la forme d'un précipité non gélatineux, prompt à se former, facile à se laver et à recueillir ; elle a surtout le mérite de dissoudre très promptement dans l'acide acétique.

CHAPITRE VI

—

L'ALIZARINE OU GARANCE ARTIFICIELLE

Comme nous l'avons vu dans le Chapitre précédent, l'alizarine est la principale matière colorante de la garance.

Cette alizarine fut isolée, en 1826, par Colin et Robiquet (1) et, jusqu'en 1867, on lui attribua la formule brute $C^{10}H^{16}O^{3}$.

Ainsi que le rappellent MM. Seyewetz et Sisley dans leur *Chimie des Matières colorantes*, les premières recherches sur sa constitution datent de 1848 : Schunk (2) montra que, par oxydation, l'alizarine de la garance donnait un acide qu'il appela acide alizarique ; peu à peu, Gerhardt et

---

(1) Colin et Robiquet. — **A. Ch. 1826**, 225.
(2) Schunck. — **A., 1848**, 174.

Laurent (1) (1849), puis Wolff et Strecker (2) (1850), identifièrent ce corps avec l'acide phtalique dérivé de la naphtaline et montrèrent l'étroite parenté de l'alizarine avec l'acide chloroxynaphtalique (3) $C^{10}H^{5}ClO^{3}$, qui donne également de l'acide phtalique par oxydation.

L'acide chloroxynaphtalique étant une matière colorante, il fut considéré comme de l'alizarine chlorée. Partant de cette idée, les efforts des chimistes se portèrent sur la transformation de cet acide chloroxynaphtalique en alizarine.

Roussin (4) crut avoir résolu le problème. Par réduction du dinitronaphtalène, il obtint une matière colorante possédant quelques analogies avec l'alizarine et teignant également les mordants métalliques.

Martius et Griess (5) crurent également avoir réussi en préparant l'oxynaphtoquinone. Sur ces entrefaites, Strecker (6), puis Liebermann (7),

---

(1) GERHARDT. — **C. r., 1849**, 222.
(2) WOLFF et STRECKER. — **A. 1850**, 1.
(3) LAURENT. — **A. Ch., 1835**, 37.
(4) ROUSSIN. — **C. r., 1861**, 1034.
(5) MARTIUS et GRIESS. — **A. 1864**, 375.
(6) STRECKER. — *Traité de Chimie*, 7e édition. I, 816.
(7) LIEBERMANN. — **A. 162**, 328.

montrèrent que l'alizarine possédait la formule brute $C^{14}H^8O^4$, au lieu de $C^{10}H^6O^3$, formule considéréecomme exacte jusqu'alors. Ce dernier montra également que la naphtazarine de Roussin possédait la formule $C^{10}H^6O^4$ et n'était nullement identique à l'alizarine.

A la même époque, Ch. Graebe (1), à la suite de mémorable travaux sur les quinones, arrivait à élucider la question de la constitution de l'acide chloroxynaphtalique. Graebe et Liebermann unirent leurs efforts et arrivèrent bientôt à démontrer que l'alizarine était un dérivé de l'anthracène, fait démontré par la production de ce carbure par réduction à la poudre de zinc.

Ce point acquis et la formule brute de l'alizarine étant déterminée, il s'agissait de savoir si ce corps était un tétroxyanthracène ou une dioxyanthraquinone. Schutzenberger ayant montré que l'alizarine donnait un dérivé dibenzoylé (2) et les analogies de ce corps avec les acides quinoniques connus, portèrent ces savants à chercher la réalisation du problème au moyen des produits de substitution chlorés ou bromés.

---

(1) GRAEBE, — **A. 1867**, supp. I.

(2) SCHUTZENBERGER. — *Traité des matières colorantes.* II, p. I.

Le 18 décembre 1868, ils avaient réussi et prenaient un brevet en Angleterre pour la préparation de l'alizarine par fusion alcaline de la dibromoanthraquinone obtenue par oxydation du tétrabromoanthracène.

Graebe et Liebermann, s'associèrent avec la Badische-Anilin und Sodafabrik pour l'exploitation industrielle du procédé et le 25 juin 1869, Caro, Graebe et Liebermann prenaient un brevet en Angleterre pour la préparation industrielle de l'alizarine à partir de l'acide anthraquinone disulfonique.

Dès ce jour, la garance naturelle avait vécu !

CHAPITRE VII

—

STATISTIQUE DE L'INDUSTRIE DE LA GARANCE

Les chiffres suivants [1], mieux que tout commentaire, feront comprendre quelle lutte acharnée se sont livrée les industries de la garance et de l'alizarine artificielle, lutte dans laquelle la première a succombé.

D'après M. W. H. Perkin, le premier échantillon d'alizarine naturelle fut mis en vente par son usine de Greenfordgreen, près de Londres, le 4 octobre 1869.

Voici le chiffre de sa production dans les cinq premières années :

---

(1) George F. JAUBERT. — *Dictionnaire de Würtz*, 2e supplément, *article* « Garance ».

Années 1869 *à* 1873

Années	Tonnes
1869	1
1870	4
1871	4
1872	300
1873	435

Ces chiffres correspondent à l'alizarine en pâte à 10 $^0/_0$. Néanmoins, d'après MM. Graebe et Liebermann, cette production serait un peu trop faible ; le tableau suivant indique à combien de tonnes ces savants estiment la production de la garance artificielle.

Années 1871 *à* 1875

Années	Tonnes
1871	125-150
1872	400-500
1873	900-1 000
1874	1 250
1875	1 260

A mesure que l'industrie de l'alizarine s'est

développée, le prix de cette dernière a constamment baissé.

Années 1870 *à* 1879

Années	Prix du kilogramme de pâte à 10 %
1870	17 fr.
1871	16
1872	17
1873	6
1874	5,50
1875	4,50
1876	3
1877	2
1878	1,50
1879	2

D'après M. Lefèvre, le succès de l'alizarine artificielle ne tarda pas à s'affirmer, malgré les efforts désespérés des producteurs de la garance qui luttèrent jusqu'au bout en baissant leurs prix, mais qui durent renoncer à la bataille quand la vente de l'alizarine naturelle ne fut plus rémunératrice.

Les statistiques sont souvent sujettes à caution ; toutefois celles de l'alizarine artificielle et de la garance sont intéressantes à citer, car elles permettent de suivre la progression rapide de la

production de celle-là et de la décroissance non moins rapide de la culture de celle-ci.

Années	Alizarine en pâte à 20 %	Prix du kilogr.	Récolte de la garance dans le département de la Vaucluse et des pays limitrophes	Prix des 100 kilog. de racine rosée d'Avignon
	tonnes	fr. c.	tonnes	fr. c.
1869	1	//	//	//
1870	20	34	15 900	76
1871	100	32	15 850	80
1872	250	34	25 000	73
1873	500	12	23 150	55,20
1874	625	11	22 850	49
1875	630	9	21 000	39
1876	2 000	6	14 750	27
1877	4 000	4	7 000	22,60
1878	4 500	3	2 500	15
1881	//	4	500	//
1882	//	6	//	//
1888	//	2,25	//	//
1892	12 500	2,10	//	//
1895	//	1,95	//	//

DEUXIEME PARTIE

L'INDIGO NATUREL

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE DE LA CULTURE DE L'INDIGO

L'indigo, d'après Girardin, est une matière tinctoriale bleue, que l'on retire des plantes cultivées particulièrement dans les Indes-Orientales à Java, dans l'Ile de Ceylan, au Bengale, sur la côte de Coromandel, en Chine, au Japon, à Manille, sur l'Ile de France, dans l'Amérique Septentrionale, au Mexique, au Brésil, en Égypte, etc. Ces plantes auxquelles on a donné le nom d'*indigotiers* ou *indigofères* (*indigofera*) appartiennent presque toutes à la même famille que

nos haricots, nos trèfles, nos légumes, etc., c'est-à-dire à la famille des légumineuses.

L'indigo que l'on retire de ces plantes a été connu comme matière colorante dans les Indes avant l'ère chrétienne. Les Égyptiens l'ont employé pour teindre, mais les Romains qui ne savaient pas le dissoudre, s'en sont servis seulement comme couleur de peinture. Ils le nommaient *indicum*, preuve qu'ils le recevaient des Indes par la voie du commerce, grâce aux Phéniciens, ces grands commerçants navigateurs du monde ancien.

Les plus anciens auteurs indous parlent dans leurs ouvrages d'une matière colorante qui, d'après les descriptions qu'ils nous en font, ne peut être que l'indigo. A cette époque reculée, les rapports commerciaux entre les Indous et les Égyptiens avaient déjà acquis un grand développement et il est très probable que la teinture en indigo a suivi ce mouvement commercial et a pénétré jusque dans les profondeurs de la vallée du Nil ; de là, elle se répandit dans les pays voisins, notamment chez les Phéniciens, chez lesquels l'art de la teinture prospérait déjà. On trouve dans les tombes égyptiennes des ceintures de couleur bleue qui, d'après les analyses qu'on en a faites, semblent avoir été teintes en indigo.

Quelques-unes de ces ceintures se trouvent exposées dans les musées de Glasgow, de Leyde et de Vienne.

Dans l'Iliade, on trouve un passage où il est question d'étoffes précieuses bleues, teintes en indigo et, dans la Bible, on fait allusion à cette matière colorante dans la description de la robe de cérémonie d'Aaron.

Les Grecs et les Romains qui connaissaient l'indigo par l'intermédiaire de leurs voisins d'Orient semblent l'avoir appliqué seulement à la peinture et ne s'en sont nullement servis pour teindre leurs étoffes. Nous manquons presque complètement de renseignements précis sur les progrès de la teinture à l'époque des Grecs et des Romains. Cet art était alors trop méprisé et on ne le jugeait pas digne d'être l'objet d'une description. Néanmoins Pline (*Histoire naturelle*) connaissait l'indigo et savait qu'il donnait des vapeurs pourpres sous l'action de la chaleur. Il parle de l'application qu'on en fait dans la peinture et dans la médecine. De son côté, Dioscoride le cite dans son ouvrage intitulé : *De materia medica.*

La précieuse pourpre de l'antiquité elle-même renfermait de l'indigo et c'est grâce à la présence de cette matière qu'elle avait une nuance

bleuâtre. Les recherches qu'on a faites, il y a quelques années, sur les restes d'un vêtement ayant appartenu à saint Ambroise ont permis d'y déceler la présence de l'indigo.

En Europe, on ne pouvait cultiver les plantes qui, en Orient, en Asie notamment, fournissaient abondamment l'indigo. Néanmoins, dans les régions tempérées, on trouve certaines plantes qui fournissent aussi de l'indigo, mais en proportions bien moindres que celles de l'Inde. Cependant, à cause de leur teneur en matière colorante qui est déjà notable, elles étaient cultivées depuis longtemps. C'est ce qui se produisit notamment pour le fustel (*Isatis tinctoria*). D'après les travaux de MM. Joh. Danke et O. Schrader, les peuplades indo-germaines du commencement de notre ère connaissaient les propriétés colorantes du fustel. Puisque l'histoire fait de l'Asie le pays de l'origine de ces peuplades, il est très probable que c'est par leur intermédiaire qu'a pénétré en Europe l'indigo ainsi que toutes ses applications.

On sait, en outre, que le fustel était cultivé au VIe siècle et certainement pour l'utiliser comme matière colorante.

Au XIIIe siècle, la culture du fustel avait déjà acquis une grande extension, et dans la Thuringe

cinq villes, entre autres Gotha et Erfurt, portaient même le nom de villes de fustel; jusqu'au XVIe siècle, on s'en est servi exclusivement pour teindre les étoffes.

A cause du développement de plus en plus grand des rapports commerciaux entre l'Europe et les Indes, il était absolument impossible que l'indigo, cette matière colorante bleue si précieuse et si employée dans les Indes, n'attirât pas l'attention des voyageurs et des commerçants. Le Vénitien Marco Paulo (1256-1323) avait déjà fait, vers la fin du XIIIe siècle, la description précise de l'indigo et donné la façon d'extraire cette matière des plantes qui la renferment.

Pendant les XIVe et XVe siècles, on a importé, en Europe, de petites quantités d'indigo, bien qu'à cette époque on ne connaissait pas encore ce que c'était que l'importation. A la Bibliothèque nationale de France, à Paris, se trouve un manuscrit émanant d'un auteur inconnu, Jean le Bègue, daté de 1431, où est décrit en détail l'application de l'indigo à la teinture.

En réalité, l'importation de l'indigo commence seulement vers l'année 1516 et c'est alors que s'engage la lutte acharnée entre le fustel indigène et son concurrent étranger. Cette lutte dans laquelle les cultivateurs de fustel se sont servis de

tous les moyens possibles d'agitation, où ils sont allés jusqu'à employer la force et la violation de tous les droits, a fini, malgré tous les efforts du peuple, de la noblesse et même des pouvoirs publics, par la défaite complète du fustel qui avait moins de valeur que son concurrent.

De telles luttes économiques sont inévitables toutes les fois que les intérêts du moment se trouvent menacés par des innovations dont les profits pour l'avenir peuvent être considérables. Aujourd'hui, comme il y a trois cents ans, les habitudes, les préjugés, profondément enracinés dans la foule, se joignent aux intérêts privés pour lutter contre ces adversaires, la foule s'acharne d'autant plus contre eux qu'elle ne saisit pas, en général, du premier coup, la portée de pareilles réformes.

Mais l'histoire de la civilisation nous apprend que de tels progrès économiques ne se trouvent jamais arrêtés par ces obstacles, que les hommes les plus intelligents parviennent à utiliser ces réformes et à en tirer tous les avantages possibles; de plus, chez toutes les nations tôt ou tard, selon leur état politique et économique, les innovations aussi importantes finissent par triompher et par s'implanter dans le pays.

Au XVIe siècle, dans tous les pays de l'Europe,

l'introduction et l'emploi de l'indigo étaient rigoureusement interdits et punis des peines des plus sévères.

En Allemagne, les premières interdictions datent de 1577 et 1599. En Angleterre, la reine Elisabeth défendit l'introduction de cette matière colorante dans ses états. Un document ancien provenant de cette époque nous apprend que le peuple anglais ne connaissait pas encore le pays d'origine de l'indigo et le mode de sa préparation.

Le roi de France Henri IV défendit, en 1610, l'emploi de l'indigo sous peine de mort.

Dans le Wurtemberg, les teinturiers devaient, chaque année, prêter serment et jurer de ne jamais se servir de la nouvelle matière colorante bleue, défendue partout.

Et cependant l'emploi de l'indigo allait en augmentant de plus en plus, en 1631, les Hollandais importèrent 3 000 caisses d'indigo qui pesaient 338 546 livres et dont le prix atteignait la somme considérable de 12 500 000 francs, si on l'estime en monnaie actuelle.

Les mesures les plus rigoureuses furent prises contre l'envahisseur en Saxe et dans la Thuringe, pays où le fustel était cultivé depuis les temps les plus reculés. L'archiduc de Saxe, lança des proclamations en 1650 et en 1666 ; dans l'une

d'elles, il traite l'indigo de matière colorante corrosive, dangereuse et diabolique.

Cependant Colbert, ministre des finances de Louis XIV, lorsqu'il fit construire la fabrique des Gobelins, aujourd'hui si célèbre, se vit obligé, par la nécessité même où on était d'avoir de bonnes matières colorantes, d'autoriser l'emploi de l'indigo; mais il apporta cette restriction qu'il fallait le mélanger avec une égale quantité de fustel. L'autorisation complète ne fut accordée que vers 1730, et cette époque marque la victoire définitive de l'indigo. Cette victoire ne put être amoindrie même par le prix d'un demi-million de francs que Napoléon Ier offrit pendant le blocus continental à celui qui pourrait substituer à l'indigo une matière colorante indigène et présentant les mêmes avantages.

Il est intéressant de s'arrêter un moment et d'examiner plus attentivement si toutes les accusations portées contre l'indigo et toutes les plaintes qu'il a provoquées sont tout à fait injustes et dénuées de tout fondement.

Nous devons nous rappeler qu'aux XVIe et XVIIe siècles, on ne connaissait que très imparfaitement les phénomènes chimiques qui se produisent dans le sein des matières colorantes lorsqu'on les emploie dans la teinture. Les tein-

turiers pratiquaient alors leur métier en se servant de règles et de procédés prescrits depuis longtemps pour l'emploi du fustel. Le fustel contenait de l'indigo, mais seulement dans des proportions faibles. L'indigo qu'on importait renfermait de la matière colorante dans des proportions beaucoup plus grandes, et donnait des solutions beaucoup plus pures et plus concentrées. Mais lorsque les teinturiers appliquaient à l'indigo les procédés en usage pour le fustel, sans prendre en considération les propriétés particulières du premier, ils devaient nécessairement obtenir des résultats moins satisfaisants ; ils attribuaient leur échec à la mauvaise qualité de la nouvelle matière colorante et lui étaient, pour cette raison, hostiles.

C'est seulement au prix de travaux très nombreux et de recherches très longues, qu'on put, au XVIe siècle, acquérir les connaissances des procédés efficaces et propres à donner les meilleurs résultats pour chaque matière colorante.

Les teinturiers trouvaient, de plus, peu d'appui dans les connaissances techniques qui n'étaient pas très avancées à cette époque-là. D'ailleurs, chaque teinturier parvint, tôt ou tard, selon sa perspicacité, à connaître les procédés spécifiques qu'exige chaque matière colorante.

Ceci est surtout vrai pour l'indigo, qui se présente sous des formes les plus variées, et qui se prête à des emplois différents ; aussi nécessite-t-il des procédés particuliers.

A ce point de vue, on voit donc que les accusations portées contre l'indigo étaient plus fondées que nous ne l'aurions cru en examinant cette question un peu superficiellement.

Si on considère l'état actuel et la marche du mouvement de l'art de la teinture, on observe des phénomènes analogues, aujourd'hui encore : accusations portées contre une matière colorante, hostilité qui en découle et qui se retrouve dans la substitution à l'indigo impur employé jadis par l'indigo chimiquement pur en usage aujourd'hui. En réalité, ce n'est pas la qualité de l'indigo qui en est la cause, mais c'est l'ignorance des procédés appropriés à chaque cas.

Les pays qui exportent le plus d'indigo dans le monde entier, sont les Indes anglaises, Java et l'Amérique centrale. Des quantités considérables sont aussi produites dans d'autres pays tels que la Chine, le Japon et l'Égypte, mais ces pays ne suffisent qu'à leur propre consommation.

La plante d'où on retire l'indigo (*Tinctoria indigofera*) a une hauteur d'un mètre et demi environ. Elle appartient à la famille des Légumi-

neuses. Elle est cultivée avec beaucoup de soins dans des terrains très étendus. On en extrait sur place, dans des factoreries appropriées, la matière colorante qui doit servir à la consommation. La plante coupée dès sa floraison est mise à macérer avec de l'eau dans de grands bassins, où il se produit une fermentation.

L'indigo, à l'état où il se trouve dans la plante, ne peut être utilisé comme matière colorante. Celle-ci contient plutôt un corps incolore, l'*indican*, qui, sous l'influence de la fermentation, se dédouble en sucre et en une matière colorante bleue. Cette dernière, au moment de la fermentation, se transforme de nouveau en une matière incolore soluble, l'*indigo blanc*, et c'est seulement par l'action de l'oxygène de l'air que celle-ci se transformera définitivement en indigo bleu.

La fermentation dans l'eau à la température ordinaire continue pendant dix-huit heures. Après ce laps de temps, l'extraction se trouve terminée, la plante étant épuisée complètement. Le liquide jaune qu'on obtient est envoyé dans de larges cuves où on le secoue et on l'agite, de façon à le mettre en contact intime avec l'air. C'est alors que l'indigo se sépare et se dépose au fond de la cuve. Après avoir décanté l'eau

claire qui surnage, on épuise cet indigo par l'eau bouillante à la fois pour le purifier et pour lui donner un plus bel aspect. On le filtre à travers des toiles ou par un autre moyen convenable. On exprime le résidu et on le coupe en morceaux quadrangulaires sur lesquels on appose la marque de la factorerie. Cent kilogrammes de plantes fournissent environ 1 kilogramme et demi ou 1 $^{3}/_{4}$ d'indigo sec.

En considérant la préparation de l'indigo, on peut dire avec raison, comme l'a fait remarquer un savant américain, que l'indigo n'est pas une matière qui se trouve dans la nature, mais une matière artificielle, puisqu'on ne l'extrait pas immédiatement, mais seulement après une série de réactions compliquées et artificielles.

La quantité d'indigo produite chaque année varie considérablement. En effet, le développement de la plante dépend de certaines conditions météorologiques telles que : température, sécheresse, pluies, etc., de sorte que la récolte varie dans une grande proportion d'une année à l'autre.

Ci-après, nous donnons des chiffres concernant la production, l'exportation et le prix de l'indigo. Ces chiffres nous permettront de nous

faire une idée exacte de la haute importance qu'a cette précieuse matière colorante dans la vie économique d'une nation. Ces chiffres sont empruntés à des bulletins publiés par de grandes maisons d'importation d'Angleterre et d'Allemagne.

Tableau de la récolte de l'Indigo dans les Indes Anglaises

Années	En factory pounds à 33 kilogr.	En kilogrammes
1890-1891	99 500	3 283 400
1891-1892	150 000	4 950 000
1892-1893	87 200	2 877 000
1893-1894	117 000	3 861 000
1894-1895	160 000	5 280 000
1895-1896	162 000	5 346 000
1896 1897	158 000	5 214 000
1897-1898	110 000	3 363 000

Ces quantités sont exportées dans différents pays (voir le tableau de la p. 70).

Ces chiffres ne nous donnent pas une idée exacte de la consommation de l'Angleterre, parce que Londres est le marché principal de cette matière et que cette ville en exporte à son tour dans tous les pays. Cependant ils nous suf-

QUANTITÉS EXPORTÉES DANS DIFFÉRENTS PAYS

Années	Allemagne, Autriche, Hollande, Belgique	Angleterre	France	Russie	Amérique
	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes	kilogrammes
1890-1891	871 860	1 089 000	332 640	300 960	622 380
1891-1892	1 463 474	1 115 268	698 016	290 928	1 041 744
1892-1893	607 200	386 760	435 000	229 680	827 640
1893-1894	1 371 348	839 916	425 700	216 744	554 796
1894-1895	1 513 116	1 178 892	665 148	239 580	1 177 044
1895-1896	1 921 656	1 079 892	837 976	366 168	879 020

fisent largement pour nous éclairer sur la marche de ce produit, de son pays d'origine au pays où il est exporté. Les mauvais résultats des récoltes des années 1892 et 1893 ont eu leur contre-coup dans les exportations de ces mêmes années.

Les *Indes hollandaises* (Java et Sumatra) ont produit :

Années	Kilogrammes	Années	Kilogrammes
1890	861 176	1892	846 718
1891	943 509	1893	823 278

Le *Guatémala :*

Années	Kilogrammes	Années	Kilogrammes
1892	183 560	1895	221 975
1893	173 875	1896	202 215
1894	148 200		

Nous ne possédons pas de renseignements précis sur la quantité d'indigo produite en Chine, au Japon, au Mexique et en Égypte. La Chine surtout doit en produire des quantités considérables.

D'après les statistiques, on a consommé en

Allemagne, en 1894, neuf cents mille kilogrammes d'indigo, dont la valeur s'élève à 10 millions de marks environ, et, en 1895, 1 397 000 kilogrammes dont la valeur est de 12 millions de marks. Ces sommes énormes sont donc sorties d'Allemagne. C'est l'Angleterre surtout, avec la Hollande, qui en ont eu la plus grande part. On peut admettre que, dans ces dernières années, la quantité d'indigo produite et consommée a atteint le chiffre de 6 millions à 6 millions et $^1/_4$ de kilogrammes.

Elle se répartit entre les différents pays de production, sauf la Chine, comme il suit :

Indes Anglaises. . . .	5	millions de kilog.
Indes Hollandaises. . .	0,8	"
Amérique Centrale . .	0,2	"

La valeur de cette quantité, traduite en espèces monétaires, atteint 60 millions d'après les prix actuels de cette matière.

Les prix de l'indigo ont été de tout temps sujets à des variations considérables. Il va sans dire que les résultats de la récolte en sont la cause principale. Depuis des années, la production et la consommation se correspondent et s'équilibrent. Si la récolte est bonne, la diminution de prix qui en découle produit un certain

relâchement dans la culture, et inversement, on commence à cultiver avec plus d'ardeur dès que le prix de l'indigo s'élève.

Jusqu'ici la production n'a pas dépassé la consommation de l'indigo d'une manière continue pendant plusieurs années de suite. Malgré toutes ces raisons, les prix ont cependant, depuis une quinzaine d'années, une tendance à diminuer. La cause de cette baisse s'explique surtout par la concurrence que font à l'indigo les nouvelles matières colorantes bleues, extraites du goudron de houille, et aussi par la perfection apportée à la culture de l'indigo. L'accroissement de la consommation a compensé pour le cultivateur de l'indigo les préjudices causés par cet abaissement du prix.

Si, de tous les différents indigos en vente, nous prenons comme type le Bengale moyen, qui contient 60 $^0/_0$ de matière colorante, nous trouvons que le prix de cette qualité d'indigo s'élevait à Mulhouse, en 1846, à 21 ou 22 francs environ. La même qualité valait en 1871 :

Au mois	d'oct.,	à Londres	(par livre anglaise	$^9/_3$) m.	20,40
"	juillet	1873	("	$^6/_1$) "	13,25
"	"	1879-1883	("	$^6/_9$) "	14,50
"	d'avril	1891	("	$^1/_6$) "	9,40

et, à la suite de mauvaises récoltes, il y a eu

une élévation de prix en 1892 qui fut suivie d'un abaissement progressif jusqu'en 1897. Au commencement de cette année-là, le prix du kilogramme de Bengale était 10 marks et demi. L'indigo pur qui, en 1883, était payé 25 marks le kilogramme, n'atteignait, dans la première moitié de l'année 1877, que le prix de 17 à 18 marks. Une pareille diminution s'est manifestée aussi depuis le milieu de 1897 jusqu'en 1898, grâce à un événement qui a exercé une influence considérable sur le commerce de l'indigo et aussi sur les relations économiques de différents pays.

Nous voulons parler de l'entrée en scène de l'indigo synthétique lancé sur le marché en 1897 par la *Badische Anilin und Soda Fabrik* de Ludwigshafen-sur-Rhin et qui semble appelé à jouer, pour l'indigo naturel, le même rôle que l'alizarine artificielle pour les poudres en garance. Nous y reviendrons plus loin en parlant en détail de l'indigo artificiel mais néanmoins nous dirons tout de suite que, d'après un rapport du gouvernement des Indes, la surface des cultures consacrées à l'indigo diminue chaque année dans ce pays. C'est ainsi qu'à la nouvelle de la mise sur le marché de l'indigo synthétique, la surface des cultures indigofères, dans les provinces du

Nord-Ouest de l'Inde, ainsi que dans l'Ouah, tomba de 37 % par rapport à l'année précédente et de 33 % par rapport à la moyenne des cinq dernières années.

Les provinces du Nord-Ouest de l'Inde ainsi que l'Ouah occupent une surface de 274 797 kilomètres carrés.

Voici la surface des cultures indigofères pour ces dernières années :

1896 :	Surface cultivée :	436 601	acres	= 1 876	kil. carrés
1897 :	" "	376 899	"	= 1 525	"
1898 :	" "	235 519	"	= 953	"

Un autre signe bien caractéristique et qui montre la proche décadence de la culture de l'indigo, c'est que des autorités en matière de culture d'indigo conseillent aux planteurs de remplacer les indigofères par du tabac, produit dont le débouché est certain et plus rémunérateur que l'indigo.

Le genre *Indigofera* renferme plus de soixante espèces, parmi lesquelles six seulement sont cultivées de préférence pour l'extraction de l'indigo. Ce sont : l'*indigo bâtard* ou *anil*, l'*indigotier franc* ou *des teinturiers*, l'*indigotier*

argenté, l'*indigotier de la Caroline*, l'*indigotier de la Jamaïque* et l'*indigotier bleu*.

Les feuilles de ces différents végétaux contiennent un grand nombre de principes immédiats parmi lesquels il en est un qui, dépourvu de couleur tant qu'il est dans le tissu végétal, devient bientôt vert, puis bleu, lorsqu'on écrase les feuilles au contact de l'air; il s'isole alors du liquide dans lequel il ne peut plus rester en dissolution. C'est cette nouvelle substance insoluble et bleue qui constitue l'*indigo* de commerce.

CHAPITRE II

—

EXTRACTION DE L'INDIGO

La manière d'extraire l'indigo naturel est assez simple. On agit avec les feuilles vertes au Bengale, au Sénégal ; avec les feuilles sèches à la Côte de Coromandel et, en général, dans tout l'archipel indien.

Dans le premier cas, lorsque la plante est en pleine fleur et que les fruits commencent à noircir, on la fauche à 10 ou 13 centimètres de terre, puis on la dispose par couches dans une très grande cuve en maçonnerie, appelée *trempoire* ou *pourriture*. On en remplit cette cuve aux trois quarts, en évitant de fouler la plante et pourtant de laisser des vides ; afin qu'elle ne puisse surnager sur l'eau qu'on fait ensuite arriver par-dessus, on dispose des planches épaisses que l'on fixe solidement, mais sans qu'elles pressent sur les feuilles.

L'eau qu'on introduit ensuite dans la trempoire doit s'élever à 32 centimètres environ au-dessus des feuilles. On laisse macérer. Bientôt il s'établit une fermentation dans la masse ; des bulles de gaz viennent crever à la surface du liquide qui, de jaune qu'il était d'abord, passe peu à peu au vert foncé. La température s'élève et au bout d'un certain temps, la surface de l'eau se couvre d'une écume violette et d'une pellicule cuivrée.

A ce moment, qui arrive en général après douze heures de macération, on soutire l'eau de la trempoire et on la fait se rendre dans une autre cuve plus étroite, mais plus profonde, qu'on appelle *batterie*. Là, on l'agite avec des bâtons ou au moyen d'une roue à palettes, de manière à mettre toutes ses parties en contact avec l'air. Le liquide devient bleu et laisse déposer des petits flocons grenus d'indigo, dont on facilite singulièrement la précipitation en ajoutant une certaine quantité d'eau de chaux dans la batterie. La durée du battage varie beaucoup et ne dépasse pas habituellement quinze à vingt minutes.

Après quelques heures de repos, on décante la liqueur éclaircie, et l'on fait chauffer le précipité qui a la consistance d'une bouillie, avec une

grande quantité d'eau. On écume, on laisse reposer de nouveau, on jette le dépôt sur des toiles pour qu'il s'égoutte ; quand il est en pâte un peu ferme, on en remplit de petites caisses carrées en bois munies d'un fond en toile, et on le soumet à l'action de la presse.

Enfin, on divise la galette de pâte bleue en cubes, au moyen d'une truelle ; ces cubes sont posés sur des claies en bois qu'on porte ensuite dans les étagères d'un séchoir percé de beaucoup d'ouvertures garnies de jalousies serrées. A mesure que la dessiccation s'opère, on a soin de faire disparaître les gerçures qui se produisent à la surface des petits pains d'indigo. Secs, ceux-ci pèsent environ 96 grammes chacun.

A la côte de Coromandel, les fabricants reçoivent du cultivateur la feuille sèche, dépouillée de sa tige et brisée, ils l'exposent encore pendant un jour à l'ardeur du soleil, la mettent dans un magasin bien sec, où ils la compriment fortement et la recouvrent de natte pour prévenir l'accès de l'air et de l'humidité.

Après vingt jours environ d'emmagasinage, on commence à travailler les feuilles. Celles-ci étant concassées, on les fait macérer dans une quantité d'eau quatre fois plus considérable que leur volume. Au bout de deux heures, on fait

passer le liquide dans la batterie à travers une étoffe de poils de chèvre d'un tissu peu serré. On le bat pendant environ deux heures ou jusqu'à ce qu'un peu de liquide, qui alors doit avoir une couleur de bleu grisâtre, mis dans un verre, présente de petits grains qui se précipitent rapidement lorsqu'on y verse quelques gouttes d'eau de chaux. A ces signes, on cesse de battre et on ajoute dans la batterie 14 litres d'eau de chaux par 50 kilogrammes de feuilles employées. On agite le tout pendant quelques minutes, on laisse déposer, on décante et on met le dépôt boueux sur des toiles pour qu'il s'égoutte.

On achève l'opération comme dans le premier cas. L'indigo amené à l'état de pains et sortant du séchoir, n'est pas encore bon à être livré au commerce; il faut auparavant le faire ressuyer. A cet effet, on l'entasse dans de grandes barriques, où on le laisse pendant une quinzaine de jours, afin qu'il subisse une nouvelle fermentation, pendant laquelle il se recouvre d'une efflorescence blanche; on le fait alors sécher de nouveau.

CHAPITRE III

ESPÈCES ET VARIÉTÉS COMMERCIALES

L'abondance et la richesse de la couleur de cette matière tinctoriale dépendent des soins qui ont été apportés à sa préparation. De là de nombreuses variétés ou qualités d'indigo qu'on distingue dans le commerce ; non seulement d'après le pays de production, mais aussi d'après les nuances qu'elles présentent ainsi que le dit Girardin. Il faut une longue habitude pour pouvoir, à la seule inspection, distinguer les qualités les unes des autres et les classer suivant leur valeur respective.

Voici la classification que cet auteur adopte :

Indigos d'Asie
Indigos d'Afrique
Indigos d'Amérique

INDIGOS D'ASIE

Les indigos d'Asie qui arrivent en France sont ceux du Bengale, d'Onde, de Coromandel, de Manille, de Madras, de Jaffa.

INDIGOS DU BENGALE

Les indigos du Bengale sont, sans contredit, les plus nombreux, puisque les connaisseurs admettent jusqu'à quarante-trois variétés. Les différences qui existent entre elles dépendent non seulement de la nature des terrains qui les produisent, mais encore des soins donnés à la plante, et surtout à l'extraction de la matière tinctoriale. En raison des nuances extrêmement délicates qui séparent les diverses variétés de ces indigos, il est vraiment impossible de les décrire toutes et surtout de les classer convenablement. Les voici suivant l'ordre de leur plus grande valeur.

Indigo bleu surfin léger ou flottant. — En pierre cubique de 5 à 8 centimètres dites *pierres* ou *carreaux*, quelquefois cassées, lé-

gères, friables, d'une belle couleur bleue vive, douces au toucher, d'une pâte nette, pure, adhérente à la langue et très spongieuse, prenant un beau cuivré par le frottement de l'ongle. C'est le plus beau des indigos naturels connus aujourd'hui, il est employé dans la teinture des soies.

Indigo fin bleu. — Mêmes caractères : couleur bleue un peu moins vive, mais bien décidée. Employé dans la teinture des soies.

Indigo bleu violet. — Ne diffère du précédent qu'en ce qu'il est un peu moins léger et friable, et parce qu'il reflète une légère nuance de violet.

Indigo surfin violet. — Mêmes caractères, à très peu de chose près, que le précédent, nuance violette plus prononcée et plus facile à remarquer. Employé pour les indiennes de belle qualité.

Indigo surfin pourpré. — Pâte fine, légère, reflétant une belle couleur de pourpre, c'est-à-dire la nuance *fleur de pensée* avec reflet rougeâtre.

Indigo fin violet. — Ne diffère de l'indigo surfin violet que parce que sa pâte est un peu moins légère et sa nuance moins vive. Fabrication des belles indiennes et teinture des cotons.

Indigo bon violet. — Un peu moins léger que le précédent, pâte plus serrée et d'une nuance moins prononcée. Teinture des cotons et des fils dans les cuves au pastel.

Indigo violet rouge. — Pâte encore plus lourde et plus serrée que celle du précédent, nuance violette avec reflet rougeâtre.

Indigo violet ordinaire. — Pâte serrée, pesante, nuance violette, sans mélange d'autres couleurs.

Indigo bon rouge tendre. — Plus lourd que les précédents. La pâte a un reflet rouge qui s'écarte déjà beaucoup de la nuance des fins bleus. Employé pour les *bleus réserves* des indienneurs.

Indigo bon rouge. — Pâte plus serrée, plus compacte que le précédent ; employé dans les cuves à la potasse pour la teinture des laines.

Indigo fin cuivré. — Plus lourd que le précédent, pâte plus serrée, et moins spongieuse, moins cuivrée, assez pure. Teinture des cotons et des fils, bleus réserves des indienneurs.

Indigo moyen cuivré. — Plus lourd que le précédent. Qualité intermédiaire entre ce dernier et le suivant, pâte serrée, lourde, déjà difficile à rompre.

Indigo cuivré ordinaire. — D'un bleu cuivré rouge ; pâte serrée, assez difficile à rompre, ni aussi pure, ni aussi vive que celle des précédents. Employé dans les cuves à la potasse pour la teinture des laines.

Indigo bon cuivré. — Pâte dure, pesante, difficile à rompre, chargée d'impuretés et d'un bleu cuivré sombre.

Les divers indigos du Bengale arrivent, en Europe, par caisses de 100 à 130 kilogrammes.

INDIGOS D'ONDE OU DE COROMANDEL

Les indigos d'Onde ou, improprement, de Coromandel viennent d'une province intérieure de l'Indoustan ; ils sont loin de valoir ceux du Ben-

gale, les basses qualités de ces derniers sont cependant inférieures aux bonnes et premières qualités d'Onde. Celles-ci ont beaucoup de rapport avec les qualités moyennes du Bengale.

Les indigos d'Onde sont généralement bien pierrés ; c'est la sorte qui se brise le moins ; leur grande solidité paraît être due à la quantité considérable de chaux qui entre dans leur composition.

Ils viennent en caisses de différents poids ; on les classe de la manière suivante :

Indigo d'Onde violet. — Pâte généralement serrée, dure et pesante, couleur d'un assez beau violet, difficile à distinguer de certaines qualités du Bengale ; mais, à l'emploi, on le reconnaît bientôt, à cause de son faible produit.

Indigo d'Onde cuivré. — Plus lourd que le précédent et de couleur cuivrée rouge, quelquefois noirâtre ; pâte serrée, dure, contenant souvent du sable qu'on voit briller en cassant l'indigo et qui laisse un dépôt considérable.

Indigo d'Onde ordinaire. — En carreaux durs, pesants, d'une cassure difficile à opérer, d'une pâte tantôt terne et terreuse, tantôt d'un

bleu louche et ardoise. Chargé de beaucoup d'impuretés, cet indigo est d'un fort mauvais emploi.

INDIGOS DE MANILLE

Les *indigos de Manille* sont extrêmement légers et arrivent en caisses et demi-caisses de 50 à 60 kilogrammes.

Cette espèce d'indigo est en pierres cubiques, en carreaux plats et souvent en morceaux irréguliers qui présentent fréquemment à leur surface l'empreinte des joncs sur lesquels ils ont été séchés. Elle est très mélangée. Dans les caisses, on trouve de très beau bleu, approchant du bel indigo fin du Bengale, réuni à des indigos rouges, cuivrés, secs, arides, à des morceaux bleu terne et à d'autres qu'on nomme faux dans le commerce.

Les qualités supérieures sont ordinairement en carreaux plats et allongés, un peu poreux et, par conséquent, légers. Les qualités moyennes sont violettes, mais toujours inférieures au violet du Bengale. Les qualités inférieures sont souvent recouvertes par la poussière des qualités supérieures, parce que, pendant le voyage, celles-ci plus friables, se réduisent en une poudre qui

recouvre les premières et en rehausse ainsi, en apparence, la qualité.

Les indigos de Manille sont achetés par les épiciers et ne conviennent qu'à l'azurage du linge ; quand les Bengales sont chers, on s'en sert quelquefois en teinture ; mais il n'y a pas d'avantage, attendu que cette sorte rend peu à l'emploi, à cause d'une terre légère incorporée à la pâte lors de la fabrication.

INDIGOS DE MADRAS

Les *indigos de Madras* ont quelquefois, dans leurs qualités supérieures, l'apparence d'un indigo fin du Bengale ; la pâte en est aussi légère, mais pourtant beaucoup plus grasse ; ils sont moins spongieux, et lorsqu'on les applique sur la langue, il faut quelques instants avant que l'humidité soit absorbée ; ils fournissent en outre, bien moins de parties colorantes. Ils sont en carreaux cubiques, portant ordinairement à leur surface l'empreinte de la toile, dans laquelle on les a mis lorsqu'ils étaient en pâte. Ils viennent en caisse de 80 à 90 kilogrammes. Ils sont employés seulement dans quelques teintureries de coton, quand leur qualité est belle. Ils servent plus particulièrement pour l'azurage

du linge. On en distingue trois variétés principales :

Indigo fin bleu. — Pâte fine, légère, d'un beau bleu tendre et d'une nuance assez vive. Se rapproche le plus de l'indigo du Bengale.

Indigo bleu violet mélangé. — Diffère du précédent en ce que les pierres sont plus lourdes, les unes d'une couleur bleue, les autres tirant sur le rouge. N'est que peu ou point cuivré. Cette sorte présente beaucoup de mélange, et il est rare qu'on en trouve des parties bien homogènes.

Indigo ordinaire. — Qualité fort mélangée ; pâte grossière, impure, de couleur pâle, tantôt noire, lourde, chargée de sable, tantôt grise ou verdâtre. Elle trouve difficilement des acheteurs, parce qu'elle est d'un fort mauvais emploi.

INDIGOS DE JAVA

Les *indigos de Java* se présentent en carreaux aplatis ou cubiques. Les premières qualités sont fines et aussi belles que les indigos du Bengale, mais elles contiennent moins de parties colo-

rantes. Ils offrent toutes les nuances. On les rencontre rarement en France ; ils arrivent en petites caisses de 20 à 60 kilogrammes.

INDIGOS D'AFRIQUE

Les sortes d'indigos préparés en Afrique sont ceux d'Égypte, de l'Ile de France et du Sénégal.

INDIGOS D'ÉGYPTE

Depuis fort longtemps, le vice roi d'Égypte a établi des indigoteries à Chôbra, Mekaleh-el-Kébir, à Menouf, à Achmoun, à Boikez-el-Kessab, dans les provinces de Charkyeh et de Kélyoub ; il en existe aussi à Fayoum et à Bénissouef.

Les produits de la récolte s'élèvent de 25 à 30 000 okes [1]. Ce sont des ouvriers de l'Inde qui ont appris aux Arabes les procédés suivis dans le pays pour la manipulation de l'indigo. L'exportation de cette denrée s'est élevée, en 1836, à 1 591 000 francs.

Les indigos d'Égypte sont en carreaux un peu plus plats que ceux du Bengale.

---

[1] L'oke d'Égypte est de 1kg,197.

Ils contiennent des matières étrangères, de la poussière et d'autres corps légers que le vent y introduit quand on les fait sécher en plein air. On en distingue surtout deux variétés.

Indigo bon violet et rouge. — Pâte fine et assez légère. C'est un mélange de violet tirant au bleu, de bon violet et de bon rouge. Cet indigo est partout inférieur aux sortes qui portent les mêmes qualifications dans les indigos du Bengale.

Indigo fin bleu. — Plus léger que le précédent ; pâte très fine ; couleur d'un beau bleu un peu faible. On trouve parfois dans les caisses quelques pierres tirant sur le noir.

INDIGOS DE L'ILE-DE-FRANCE

Ils sont en petits carreaux assez semblables à ceux des indigos de Manille. Ils ont une pâte très fine et une cassure nette. Il y en a de violets, de violet rouge et de cuivrés. Mais aujourd'hui, ils sont rares dans le commerce.

INDIGOS DU SÉNÉGAL

Ils sont très rares dans le commerce, en raison du peu d'extension de la culture des indigotiers

dans le Sénégal. Ceux qui ont été fabriqués avec soin sont d'une bonne qualité, mais ils contiennent plus de matières terreuses que les indigos des autres provenances.

INDIGOS D'AMÉRIQUE

Les indigos préparés dans cette partie du monde sont ceux de Guatémala, de Caraque, du Mexique, du Brésil, de la Caroline et des Antilles.

Mais les trois dernières contrées n'en produisent plus qu'une très petite quantité, et encore d'une qualité bien inférieure. La culture des indigotiers, qui était autrefois si florissante dans ce pays, a été peu à peu abandonnée, depuis surtout qu'elle a été si répandue et si prospère dans le Bengale. Il n'y a donc, à vrai dire, dans le commerce, que les indigos de Guatémala, de Caraque et du Mexique.

Ces trois sortes d'indigos sont classés en flor, sobre, corte et peuvent être subdivisés à l'infini, suivant les modifications que présente la pâte dans sa nature et dans sa couleur.

INDIGOS DE GUATÉMALA

Ils sont très estimés ; cependant, à nuance égale, ceux du Bengale leur sont préférés, parce que ces derniers n'offrent pas de menus, tandis que les Guatémalas en ont beaucoup et sont, en outre, très variables de qualités. Ils sont en morceaux petits, irréguliers, brisés, plus légers que l'eau, d'un bleu éclatant et prononcé, ou d'un bleu foncé, tirant sur le violet, d'une pâte unie, dense, plus ou moins facile à rompre et percée de quelques trous presque imperceptibles.

Ces indigos arrivent en surous de 50 à 80 kilogrammes. Voici les principales variétés :

Indigo de Guatemala flor. — D'une très belle couleur bleue vive, d'une pâte unie, tendre, légère, absorbant très promptement l'humidité et se rapprochant beaucoup des indigos fins du Bengale. Cette variété et le surfin bleu du Bengale sont les qualités les plus estimées.

Indigo de Guatemala sobresaliente. — Diffère du flor en ce qu'il est moins léger, d'une pâte plus ferme et d'un bleu moins beau. Il y a quelquefois une nuance violette.

Indigo de Guatemala corte. — Ordinairement d'un rouge cuivré, d'une pâte plus serrée, plus ferme, plus pesante, offrant des aspérités aiguës et résistant fortement sous le doigt quand on veut l'écraser. Pour la teinture des cotons, on emploie le flor, le bon sobre, le petit sobre rouge ; pour la teinture des laines, on utilise le sobre ordinaire, le fin corte, le corte ordinaire et bas.

INDIGOS DE CARAQUE

Ils prennent rang après ceux de Guatémala, avec lesquels ils ont une grande analogie. Ils sont en morceaux irréguliers, à pâte fine, légère, d'une texture molle et parsemée de petits trous ; leur couleur est tantôt d'un beau bleu, tantôt d'un bleu violet se fonçant, approchant du noir ou pâlissant et devenant louche, à mesure qu'on descend des sortes supérieures aux basses qualités.

Ils viennent en surous de 60 à 70 kilogrammes, et rarement sous une autre forme.

Voici les principales variétés :

Indigo de Caraque flor. — Pâte très fine et très légère, d'une belle couleur bleue tirant

quelquefois sur le violet. Cette variété est, plus particulièrement que les autres, percée de petits trous.

Indigo de Caraque sobre. — Pâte plus ferme, plus pesante et absorbant plus difficilement l'humidité.

Indigo de Caraque sobre ordinaire. — Pâte encore plus lourde et plus serrée, inférieur au précédent.

Indigo de Caraque corte supérieur. — Pâte moins fine que les précédentes, ayant encore cependant quelque légèreté; percée intérieurement de petits trous ronds et nombreux que la cassure met à découvert, comme dans les sortes supérieures. Cet indigo est déjà chargé de quelques impuretés, couleur partie violette et partie bleue.

Indigo de Caraque bon corte. — Pâte plus lourde, plus serrée, moins grasse, ayant de la sécheresse et de l'aridité. Couleur violette, violet rouge et cuivrée. Pâte percée à l'intérieur des morceaux de trous arrondis. Contient plus d'impuretés que les précédents.

Indigo de Caraque corte ordinaire. — Sec, dur, difficile à rompre, pesant et chargé d'impuretés. Il offre des morceaux noirs et d'autres d'un bleu ardoisé. C'est une des plus basses qualités.

Les indigos de Caraque sont surtout employés dans la teinture des cotons, notamment le petit flor, le bon sobre.

INDIGOS DU MEXIQUE

Plus récemment connus que les précédents. Les uns ont beaucoup plus de ressemblance avec ceux de Guatémala, les autres se rapprochent davantage des indigos de Caraque, en sorte qu'ils sont, pour ainsi dire, intermédiaires entre ces deux qualités.

Ils arrivent en surous de cuirs moins bien cousus et d'un poids moins régulier que ceux de Guatémala.

INDIGOS DU BRÉSIL

Ils sont en petits parallélipipèdes rectangulaires ou en petits morceaux irréguliers d'un gris verdâtre à l'extérieur, d'une cassure nette, d'une pâte ferme, et d'un rouge cuivré plus ou moins

vif; il y en a aussi dont la pâte est d'un gris verdâtre.

INDIGOS DE LA CAROLINE

Ils sont gris à l'intérieur et en petits carreaux. La première qualité est un cuivré lourd tirant sur le violet ou sur le bleu. Les qualités communes sont presque toujours d'un bleu verdâtre; il est rare qu'elles soient cuivrées.

Ces indigos sont bien inférieurs aux précédents.

CHAPITRE IV

—

PRODUCTION
ET QUALITÉS COMMERCIALES DE L'INDIGO

La production moyenne de tous les pays est, d'après Girardin, évaluée ainsi qu'il suit :

Bengale, Onde, Manille, Madras . .	3 500 000 fr.
Java	550 000
Amérique centrale et Colombie . .	300 000
Tous les autres pays	100 000
	4 450 000 fr.

Dans le choix des indigos, on ne tient pas seulement compte de la nuance plus ou moins riche et pure qu'ils présentent, on fait aussi attention aux défauts ou imperfections qu'ils offrent, et qui se rencontrent dans les qualités les plus belles et les plus chères comme dans les qualités les plus communes.

Ces défauts proviennent soit d'une mauvaise fabrication, soit d'accidents survenus à la pâte

sèche après sa fabrication, soit enfin de fraudes pratiquées par les fabricants ou les vendeurs. La plupart de ces défauts ont reçu des noms dans le commerce ; nous devons les faire connaître.

On donne les noms de :

Grand cassé ou *grand carré*, aux carreaux d'indigo contenus dans une caisse, dont la plupart ont été réduits par accidents en morceaux plus ou moins gros ; ainsi marqués sur les caisses : Δ Δ Δ ;

Demi pierré, à l'indigo dont les carreaux ont été accidentellement cassés en deux ; ce qu'on exprime par le signe ◻◻ ;

Grabeaux, aux carreaux qui ont été réduits en fragments irréguliers assez petits pour passer au crible ;

Éventés, aux indigos qui se cassent facilement au sortir des caisses, qui s'ouvrent en plusieurs morceaux dès qu'on les met sur toile, et qui présentent dans leur intérieur une sorte de moisissure blanche. Ce défaut, qui tient sans doute à une mauvaise dessiccation, nuit beaucoup à la vente ;

Piqués ou *piquetés*, aux indigos qui présentent dans l'intérieur des pierres des points qui leur donnent l'apparence du granit ;

Rubannés, à ceux qui offrent des couches superposées de diverses nuances de bleu dans les mêmes carreaux, nuances tantôt plus rouges, tantôt plus pâles que la pierre même, quelquefois blanchâtres ;

Brûlés, aux indigos qui, serrés fortement dans la main, se divisent en petits fragments plus ou moins noirs ;

Sablés, aux pierres qui présentent dans leur pâté des parcelles brillantes de sable.

Ce sable interposé ne fait qu'augmenter le poids sans ternir la couleur, tandis que la terre qui peut s'y trouver rend les indigos lourds et ternes ;

Écorcés, aux indigos qui sont couverts d'une légère croûte grise verdâtre, comme autrefois ceux de Coromandel. Ceux de Java offrent ordinairement une croûte grise et même blanchâtre, qui n'a d'ailleurs aucune influence sur leurs qualités ;

Robés, aux indigos dont la surface est recouverte d'une couleur qui n'est pas celle de la masse et qui provient du frottement de la substance dans les caisses et surous, ou des matières étrangères qu'on y a introduites ;

Froids, aux indigos nouveaux qui contiennent de l'humidité et sont, pour cette raison, peu absorbants, quoique fins.

Souvent, cette humidité provient ou d'avaries ou de fraudes ; elle ne fait qu'ajouter du poids et nuit peu à la qualité. Cependant, quand un indigo a été totalement avarié, il perd beaucoup à la vente ; le travail qu'il faut lui faire subir pour le remettre en état le ternit extérieurement et le fait tomber en grabeaux.

Lorsqu'on achète un indigo, il faut commencer par vider sur une toile le baril en surou qui le contient ; examiner s'il est le même partout, car il n'est pas rare de trouver en dessus des morceaux de qualité supérieure et dans le fond des morceaux de basse qualité ; juger la robe de l'indigo, c'est-à-dire la beauté et l'éclat de la nuance ; faire attention si les pierres sont bien entières, parce que, s'il en est ainsi, c'est une preuve que la pâte est bien homogène, qu'elle a subi une dessiccation soignée et un bon ressuyage ; considérer la cassure de la pierre et voir si elle est nette, d'un grain fin et uniforme, d'une teinte cuivrée, sans rubans ni sable, exempte, en un mot, de tous les défauts que nous venons de signaler ; enfin constater si la pousse ou menu qui se trouve dans la caisse est bien pure et de même nature que les pierres ; car cette portion, étant la plus facile à mélanger, est presque toujours altérée.

On a remarqué, en effet, des cailloux robés dans la pousse d'indigo, de l'ardoise pilée, du sable noir, de la poudre ou crasse de plomb, de la plombagine [1], de l'amidon, de la fécule bleuie par l'iode, et autres matières aussi communes.

Souvent la pousse est d'une autre qualité que les pierres, attendu que certains marchands ont l'habitude, pour se débarrasser de celle qui leur reste toujours de leur détail, d'en mettre une certaine quantité dans les caisses qui n'en comportent pas trop. On a aussi trouvé dans les surous de Guatémala des troschiques faits de terre et de poussière d'indigo. Il y a quelques années, à Bordeaux, on a vendu de l'indigo en pains fraudés avec une laque alumineuse de campêche !

Le prix toujours très élevé des indigos, 12 à 18 fr. le kilogramme, suivant les qualités, doit faire comprendre la nécessité de toutes ces vérifications.

En 1856, la France a importé, pour sa consom-

---

(1) C'est la plombagine qui est le corps de prédilection des fraudeurs qui mélangent à la pousse d'indigo 500 grammes de cette substance finement pulvérisée dans chaque caisse et qui passe d'une manière inaperçue.

mation, 1 034 349 kilogrammes d'indigo, représentant une valeur de 20 500 000 francs.

En 1858, ces chiffres ont singulièrement fléchi, puisque l'importation n'a été que de 756 522 kilogrammes, soit en argent 14 400 000 francs. Les Indes anglaises, les Indes françaises, le Vénézuéla sont les principaux pays de provenance.

La consommation annuelle du monde entier en indigo peut être évaluée à 10 000 000 de kilogrammes au maximum.

Nous avons vu précédemment que la producduction moyenne est de 4 450 000 kilogrammes, d'après Girardin ; mais, depuis cette époque, elle a beaucoup augmenté et il n'y a jamais d'excédant, ce qui contribue beaucoup à maintenir le haut prix de cette substance.

CHAPITRE V

CARACTÈRES DISTINCTIFS DE L'INDIGO

Quelles que soient, au reste, les différences que présentent entre elles les nombreuses qualités commerciales de l'indigo, toutes ont des caractères communs qu'il est essentiel de connaître.

L'indigo n'a aucune saveur, mais il happe à la langue, à la manière des argiles, ce qui tient à son état de porosité. Il n'a d'odeur sensible qu'en grande masse, cette odeur devient surtout très prononcée lorsqu'on le brûle, ou lorsqu'on le soumet au travail de la cuve.

Chauffé fortement dans un creuset ou projeté sur les charbons incandescents, il répand des vapeurs pourpres, qui se condensent sur les corps froids en jolies petites aiguilles brillantes, d'un aspect métallique et de couleur cuivrée. C'est la matière colorante pure ou l'indigotine,

dont la proportion varie beaucoup dans les diverses sortes d'indigo. Dans les premières qualités du Bengale, il y en a plus des $\frac{3}{5}$ du poids.

Après la vaporisation de l'indigotine, il reste une matière charbonneuse qui, soumise à une nouvelle calcination, laisse un résidu plus ou moins considérable, composé de substances terreuses et d'oxyde de fer.

Inaltérable à l'air, ce produit est insoluble dans l'eau et dans les autres véhicules, excepté dans l'acide sulfurique concentré, auquel il communique sa belle couleur.

Cette dissolution; connue sous les noms de bleu de Saxe, de bleu de composition, de bleu en liqueur, de sulfate d'indigo, est facilement décolorée par le chlore et les hypochlorites.

L'acide sulfurique de Saxe dissout bien plus facilement l'indigo que l'acide ordinaire, et la dissolution a une couleur pourpre.

L'acide chlorhydrique n'a presque pas d'action sur l'indigo. Il n'en est pas de même des acides azotique et chromique qui le décolorent complètement et le transforment en produits très variables suivant les circonstances dans lesquelles on opère. L'un de ces produits est une matière neutre, cristalline, d'un rouge brun, l'autre, un

acide cristallisable en aiguilles jaunes et fort analogues à l'acide picrique :

Le premier s'appelle *isatine*.

Le second, *acide indigotique*.

Les alcalis en dissolution concentrée et bouillante le changent ainsi en partie en isatine, et par une action plus prolongée et plus profonde, ils le convertissent en deux acides nouveaux azotés (acides anthranilique et chrysanilique), dont le premier, par une brusque action de la chaleur, se dédouble en acide carbonique et en cet alcaloïde liquide et volatil qu'on a nommé aniline ($C^{12}H^{7}Az$).

Les alcalis en dissolution faible n'exercent pas d'action sensible sur l'indigo pris dans son état ordinaire ; mais ils en opèrent la complète solution lorsqu'il a été modifié par la réaction simultanée de certains corps désoxydants, tels que la couperose, le sulfure d'arsenic, l'hydrate d'étain, le sucre et la plupart des substances végétales susceptibles de fermenter qui lui font perdre sa belle couleur bleue et le rendent jaunâtre. C'est en le soumettant ainsi à l'action des alcalis et des corps désoxygénants, qu'on parvient à faire ce qu'on appelle les cuves d'indigo.

TROISIÈME PARTIE

—

L'INDIGO ARTIFICIEL [1]

Grâce aux recherches classiques de Baeyer et de ses élèves, la constitution chimique du bleu d'indigo a été établie avec certitude complète [2]. Cette matière colorante a la formule de constitution suivante :

CO CO
C = C
AzH AzH

Le chromophore de l'indigo serait donc le

---

(1) Voir l'excellente monographie de Reissert : *Geschichte und Systematik der Indigo-Synthesen.* Berlin, 1898, à laquelle nous avons fait de nombreux emprunts.
(2) Baeyer. — **B. 16**, 2188.

groupement dicétonique non saturé qu'il contient :

$$CO - C = C - CO$$ (1).

Dès que les relations entre l'indigo, l'indol et ses dérivés oxygénés : l'oxindol, le dioxindol et l'isatine, eurent été suffisamment éclaircies, on a essayé de procéder à sa préparation synthétique (2).

La première synthèse du bleu d'indigo a été faite par Engler et Emmerling (3), en faisant agir, avec la poudre de zinc et la chaux sodée, l'o-nitroacétrophénone :

$$C^6H^4 \begin{cases} COCH^3 \\ AzO^2, \end{cases}$$

mais l'indigo se forme seulement dans des conditions déterminées et en quantités insignifiantes ; sa formation, elle-même, fut contestée pendant longtemps (4), jusqu'à ce qu'elle eût été démontrée, avec certitude, par Engler (5).

---

(1) KAUFMANN. — **B. 30**, 382, **B. 30**, 1 184, **B. 30**, 2 138.

(2) BAEYER et KNOP. — **A. 140**, 29 ; BAEYER et EMMERLING — **B. 2**, 680, **3**, 514 ; ERDMANN. — **J. pr. 24**, 11 ; LAURENT. — **J. pr. 25**, 434 ; KEKULÉ. — **B. 2**, 748.

(3) ENGLER et EMMERLING. — **B. 3**, 885.

(4) WICHELHAUS. — **B. 9**, 1106.

(5) ENGLER. — **B. 28**, 309. — ENGLER et DORANT. — **B. 28**, 2497.

Or, à cette époque, nos connaissances chimiques n'étaient pas suffisamment développées pour expliquer le mécanisme de cette réaction et elle passa, sans produire grand effet, sur la chimie de l'indigo. Les grands progrès qu'on a faits dans ce chapitre de la chimie organique, datent, en réalité, de l'année 1878, époque où Baeyer réussit à préparer synthétiquement l'isatine et l'indigo. La constitution de l'isatine a été établie par Suida ([1]), elle est représentée par l'une des deux formules :

CO
COH
Az

ou

CO
CO
AzH

sans, toutefois, pouvoir dire laquelle de ces deux formules doit ètre attribuée à l'isatine. Bien des recherches se font actuellement à ce sujet. Or, cette question, d'après les connaissances chimiques que nous possédons maintenant, n'offre qu'un intérêt secondaire au point de vue des réactions de l'isatine ; en réalité, nous savons que des corps tautomères peuvent réagir d'ordinaire sous l'une ou l'autre forme, suivant les

---

([1]) Suida. — **B. 11**, 582.

conditions dans lesquelles la réaction se passe. Bientôt après les travaux de Suida, Baeyer (1) publia ses premières synthèses de l'indigo, de même qu'il reproduisit artificiellement l'isatine dont la transformation en indigo était déjà connue (2).

La synthèse de l'isatine et de l'indigo faite par Baeyer était la suivante :

L'oxindol (3), préparé en réduisant l'acide o-nitrophénylacétique :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH^2 \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} CO$$

se transforme sous l'action de l'acide azoteux en isonitrosooxindol (isatinoxime) :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup C \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} \begin{matrix} = Az - OH \\ CO \end{matrix}$$

qui, par réduction, fournit l'amidooxindol :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CH \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} \begin{matrix} - AzH^2 \\ CO. \end{matrix}$$

Ce dernier, sous l'influence des oxydants faibles,

(1) Baeyer. — **B. 11**, 1228.
(2) Baeyer et Emmerling. — **B. 3**, 514.
(3) Baeyer. — **B. 11**, 582.

comme le chlorure de fer, de cuivre, l'acide azoteux, donne l'isatine :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} CO$$ (1)

La transformation de l'isatine en indigo que Baeyer et Emmerling avaient effectuée, en faisant réagir un mélange de trichlorure de phosphore et de chlorure d'acétyle, fut modifiée dans ce sens (2), qu'on transforme d'abord l'isatine au moyen du trichlorure de phosphore en chlorure d'isatyle :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown Az {/\!/} \end{matrix} CCl$$

et c'est seulement ce dernier qui, sous l'influence de la poudre de zinc et du phosphore, fournit l'indigo :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown Az {/\!/} \end{matrix} CCl + ClC \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ {\backslash\!\backslash} Az \diagup \end{matrix} C^6H^4 + 2\,H^2 =$$

$$= C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} C = C \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} C^6H^4 + 2\,HCl.$$

(1) Comparer avec la préparation analogue de l'isatine par le nitroso-oxindol. **B. 15**, 784.

(2) Baeyer. — **B. 11**, 1296 ; **12**, 456.

Ces synthèses qui ont permis de préparer l'indigo en partant de l'isatine et en passant par toute une série de réactions, dont le mécanisme est évident ont beaucoup contribué à l'établissement de la formule de constitution de l'indigo, de même qu'au développement de nos connaissances sur ce sujet. Tout ce qui a été publié, à propos de cette question en 1878-79, le démontre largement (1).

A la même époque, Claisen et Shadwell (2) firent connaître une nouvelle synthèse, très simple, de l'isatine. Cette méthode présente un intérêt considérable; elle consiste dans la réduction de l'acide orthonitrophénylglyoxylique et nous montre l'isatine comme étant l'anhydride intérieur de l'acide o-aminophénylglyoxylique et l'oxindol comme le dérivé analogue de l'acide o-aminophénylacétique.

De l'année 1880, date une nouvelle solution apportée par Baeyer (3) au problème de l'indigo, solution qui a révolutionné le monde scientifique.

---

(1) Sommaruga. — **B. 11**, 1 355; Baumann et Tiemann. — **B. 12**, 1 101; **13**, 408; Baeyer. — **B. 12**, 1 309; Suida. — **B. 12**, 1 320.

(2) Claisen et Shadwell. — **B. 12**, 350.

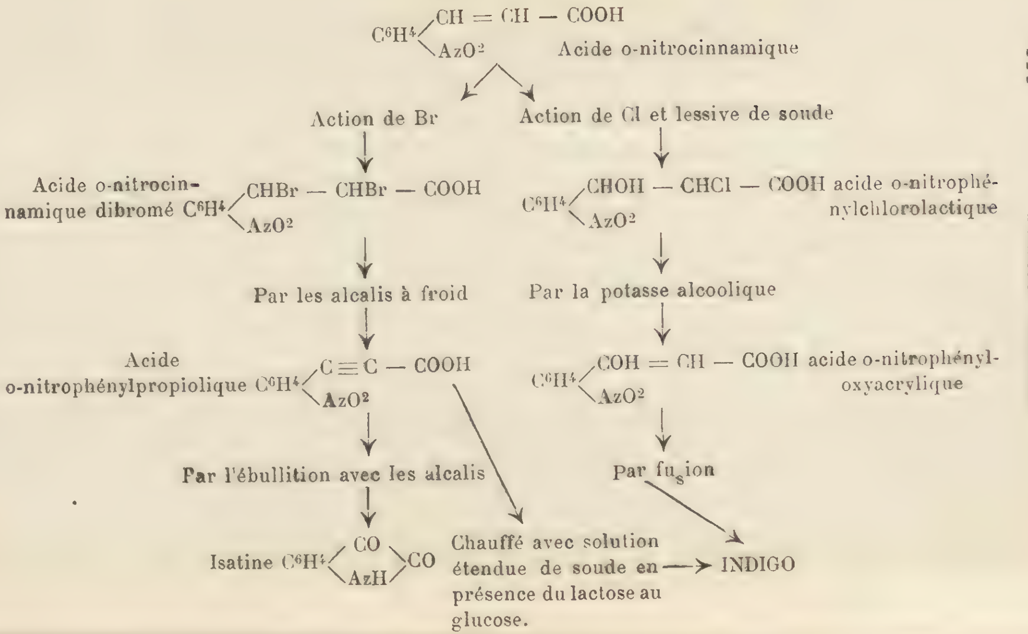
(3) Baeyer. — **B. 13**, 2 254.

Le point de départ de ces nouvelles synthèses est l'acide orthonitrocinnamique :

$$C^6H^4\begin{cases} CH = CH - COOH \\ AzO^2. \end{cases}$$

On peut préparer l'indigo au moyen de cet acide par deux procédés tout-à-fait différents. Le premier repose sur la transformation de l'acide orthonitrocinnamique en son bromure, sur la formation de l'acide o-nitrophénylpropiolique par élimination de deux molécules d'acide bromhydrique et sur la réduction de ce dernier par le glucose en présence de lessive de soude. On découvrit aussi, à cette époque, que l'acide o-nitrophénylpropiolique, bouilli avec les alcalis, donne l'isatine.

Le second procédé consiste, dans l'addition d'acide hypochloreux, à l'acide o-nitrocinnamique. L'acide o-nitrophénylchlorolactique prenant naissance est ensuite transformé en acide o-nitrophényloxyacrylique au moyen de la potasse alcoolique. Ce dernier, fondu, fournit l'indigo; mais, tandis que les rendements en matière colorante présentent 70 $^0/_0$ de la quantité théorique dans le premier cas, ils ne sont que minimes dans le second. Toutes les réactions, en question, peuvent être formulées comme suit :



$C^6H^4\langle^{CH = CH - COOH}_{AzO^2}$ Acide o-nitrocinnamique
Action de Br
Action de Cl et lessive de soude
Acide o-nitrocin-namique dibromé $C^6H^4\langle^{CHBr - CHBr - COOH}_{AzO^2}$
$C^6H^4\langle^{CHOH - CHCl - COOH}_{AzO^2}$ acide o-nitrophé-nylchlorolactique
Par les alcalis à froid
Par la potasse alcoolique
Acide o-nitrophénylpropiolique $C^6H^4\langle^{C \equiv C - COOH}_{AzO^2}$
$C^6H^4\langle^{COH = CH - COOH}_{AzO^2}$ acide o-nitrophényl-oxyacrylique
Par l'ébullition avec les alcalis
Par fusion
Isatine $C^6H^4\langle^{CO}_{AzH}\rangle CO$
Chauffé avec solution étendue de soude en présence du lactose au glucose.
INDIGO

Pendant les années qui suivirent, Baeyer se consacra à l'étude minutieuse de ces réactions ; il espérait, par là, pouvoir découvrir la formule de constitution de l'indigo.

Baeyer (1) commença par étudier l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide orthonitrophénylpropiolique, ainsi que sur son éther éthylique. Il s'attacha surtout à l'examen de l'action de l'éther sur l'acide sulfurique, le produit de substitution fourni par l'acide libre, dans la première phase de cette transformation, était trop instable pour permettre de se livrer à des recherches chimiques. Il se forme, dans ces conditions, un isomère : l'éther de l'acide isatogénique (2) auquel des recherches ultérieures attribuent la formule de constitution suivante :

$$C^6H^4\begin{cases} C \equiv C - CO^2 - C^2H^5 \\ AzO^2 \end{cases} \longrightarrow C^6H^4\begin{cases} CO \\ Az \end{cases}\!\quad\;\; C - CO^2C^2H^5 \text{ (avec } O \text{ lié à Az et C)}$$

Éther o-nitrophénylpropiolique — Éther isatogénique

Tandis que cet éther est un composé stable, l'acide libre correspondant se transforme facilement en isatine, c'est pourquoi on obtient toujours cette dernière en faisant réagir l'acide sul-

(1) BAEYER. — **B. 14**, 1741.
(2) **B. 15**, 780.

furique concentré sur l'acide orthonitrophénylpropiolique libre ou en le faisant bouillir avec les alcalis. L'éther isatogénique, sous l'influence des réducteurs, donne l'éther indoxylique et, par cela même, conduit aux dérivés oxygénés les plus importants de l'indol, notamment l'indoxyle et l'acide indoxylique. Leur importance est considérable parce qu'ils permettent de passer facilement à l'indigo.

On trouve dans l'urine des herbivores et des hommes une substance qui se transforme facilement en indigo. On était disposé, tout d'abord, à considérer cette substance comme identique à l'indican, ou glucoside de l'*indigofera* ([1]). Mais des recherches récentes ont démontré qu'on se trouvait en présence d'un éther de l'acide sulfurique avec un phénol de la série de l'indol : l'indoxyle. L'indoxyle, de même que son éther sulfurique, l'acide indoxylsulfurique en solution alcaline, donne, sous l'action de l'oxygène de l'air, de l'indigo. Les oxydants le transforment également en indigo. Les rendements sont quantitatifs.

([1]) SCHUNK. — J., **1855**, 659; **1857**, 564; **1858**, 465; HOPPESEYLER. — **J. Chem., 1863**, 656; *Arch. d. Path.* — AN., **27**, 388; JAFFÉ. *Centr. Med. Wiss.*, **1872**.

D'après Baeyer, l'indoxyle se forme, soit en chauffant l'acide indoxylique provenant de la saponification de l'éther indoxylique soit en faisant bouillir cet acide avec de l'eau [1].

La formule de constitution de l'acide indoxylique, et par là de l'indoxyle, résulte de son mode de formation et de ses réactions, notamment des produits de l'oxydation de l'éther indoxylique, des résultats obtenus par l'action de l'acide azoteux sur les dérivés de l'indoxyle, enfin et surtout des relations entre les corps de cette série et l'indol, l'isatine et l'indigo [2]. Les produits de l'oxydation de l'éther indoxylique sont les suivants :

$$C^6H^4 \begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown AzH \diagup \end{matrix} COH.CO^2C^2H^5 \qquad C^6H^4 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown AzH.CO.CO^2C^2H^5 \end{matrix}$$

Éther indoxanthique — Acide éthyloxalylanthranilique

L'éther indoxanthique reproduit par réduction l'éther indoxylique [3].

La constitution de ce dernier et des produits de sa décomposition peut se traduire par les for-

---

(1) Baeyer. — **B. 14**, 1744.
(2) Baeyer. — **B. 15**, 775, 781 ; **16**, 2188, 2189.
(3) **B. 15**, 779.

mules suivantes :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C - CO^2C^2H^5$$

Éther indoxylique

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C - CO^2H \qquad C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH$$

Acide indoxylique — Indoxyle

L'indoxyle condensé avec les aldéhydes ou les cétones fournit l'indogénide (1) dont la constitution se rapproche de celle de l'indigo. Les produits les plus importants de cette condensation sont l'indirubine (2) formée par l'indoxyle et l'isatine comme le montre l'équation suivante :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH^2 + \begin{matrix} CO - \\ HOC \\ \diagdown AzH \end{matrix} \!\!\bigcirc\!\!\bigcirc =$$

Indoxyle (Pseudoforme) — Isatine

$$= C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C = \begin{matrix} C - C^6H^4 \\ | \quad\;\; / \\ HOC \quad / \\ \diagdown\!\!\diagdown \; Az \end{matrix} + H^2O$$

Indirubine

(1) Baeyer. — **B. 16**, 2196.
(2) Forrer. — **B. 17**, 975.

et l'éthyl-indigo (1) formé par l'indoxyle et l'éthyl-pseudo-isatine :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle CH^2 + CO\left\langle\begin{matrix}CO\\AzC^2H^5\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 =$$

Indoxyle (Pseudoforme) — Éthyl-pseudo-isatine

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}CO\\AzC^2H^5\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 + H^2O$$

Éthyl-indigo

Il faut citer enfin l'indigo qui se présente comme l'α-indogénide de la pseudo-isatine. On peut admettre qu'il se forme par l'action d'une molécule d'isatine sur une molécule d'indoxyle, tous deux pris dans leur forme pseudo. Il y a élimination d'une molécule d'eau. Les formules suivantes rendent compte de cette réaction :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle CH^2 + CO\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 =$$

$$= C^6H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix}CO\\AzH\end{matrix}\right\rangle C^6H^4 + H^2O$$

Donc, en partant de l'acide orthonitrophényl-propiolique et en passant par toute une série de

(1) Baeyer. — B. **16**, 2200.

transformations intermédiaires, on peut préparer l'indigo. Il existe un autre procédé aussi compliqué que le précédent, qui fournit aussi l'indigo (1).

Le point de départ de cette synthèse est l'orthonitrophénylacétylène : $C^6H^4\begin{cases} C \equiv CH \\ AzO^2 \end{cases}$ qu'on obtient en quantités théoriques en faisant bouillir l'acide orthonitrophénylpropiolique avec de l'eau. Si on fait réagir une solution alcaline de ferricyanure de potassium sur le composé cuivreux de l'orthonitrophénylacétylène, on obtient le di-o-nitrodiphénylacétylène

$$C^6H^4\begin{cases} C \equiv C - C \equiv C \\ AzO^2 \qquad\qquad AzO^2 \end{cases}C^6H^4$$

Le corps, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré, subit la même transformation que l'acide orthonitrophénylpropiolique ; dans les mêmes conditions, on a le diisatogène :

$$C^6H^4\begin{cases} CO \\ Az \end{cases}\!\!\!\begin{matrix} C \\ \triangleleft O \end{matrix} - \begin{matrix} C \\ O \triangleright \end{matrix}\!\!\!\begin{cases} OC \\ Az \end{cases}C^6H^4$$

Le diisatogène réduit, produit de l'indigo, de même que l'acide isatogénique. Une des conditions indispensables dans ce cas, est d'humecter le diisatogène de sulfure d'ammonium dissous.

---

(1) Baeyer. — **B. 15**, 50.

Si cette condition n'est pas remplie, la réaction ne réussit pas.

Nous arrivons maintenant à un second mode de formation synthétique de l'indigo.

Ce mode a été découvert par Baeyer et Drewsen en 1882 [1].

Ces auteurs ont fait l'observation remarquable que la solution d'aldéhyde benzoïque orthonitré dans l'acétone, additionnée d'eau et d'une solution étendue de soude caustique, laisse déposer de l'indigo. Les rendements sont très abondants, et peuvent même atteindre 80 % de la quantité théorique. Pour se rendre compte de cette intéressante synthèse de l'indigo, il faut remarquer qu'il se forme tout d'abord sous l'action de la soude caustique sur le nitrobenzaldéhyde et l'acétone, un produit qui peut être désigné sous le nom de phényllactométhylcétone orthonitrée et dont la formation est expliquée par l'équation suivante :

$$C^6H^4\begin{matrix} \diagup CHO \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix} + CH^3 - CO - CH^3$$

$$= C^6H^4\begin{matrix} \diagup CHOH - CH^2 - CO - CH^3 \\ \diagdown AzO^2 \end{matrix}$$

(1) Bayer et Drewsen. — **B. 15**, 2856 ; **16**, 2205 ; Bayer et Wirth. — A. **284**, 154.

Ce produit sous l'action des corps déshydratants, comme l'anhydride acétique, par exemple, se transforme en acétone correspondante non saturée l'orthonitrocinnamylméthylcétone :

$$C^6H^4\begin{cases} CH = CH - CO - CH^3 \\ AzO^2 \end{cases}$$

On arrive au même résultat, en remplaçant dans cette préparation, l'acétone par l'acétalaldéhyde ou par l'acide pyruvique. L'aldéhyde benzoïque orthonitré donne avec eux, comme avec l'acétone, des produits d'addition qui correspondent aux formules suivantes :

$$C^6H^4\begin{cases} CHOH - CH^2 - CHO \\ AzO^2 \end{cases} \quad \text{o-nitrophényllactoaldéhyde}$$

$$C^6H^4\begin{cases} CHOH-CH^2-CO-COOH \\ AzO^2 \end{cases} \quad \text{Ac. o-nitrooxybenzylpyruvique}$$

La première de ces combinaisons se décompose facilement; oxydée, elle donne l'acide orthonitrolactique ; sous l'influence de l'anhydride acétique, elle fournit l'aldéhyde orthonitrocinnamique.

L'acide orthonitrooxybenzylpyruvique n'a pas été isolé de sa solution jusqu'ici, parce qu'il se transforme avec extrême facilité par élimina-

tion d'eau en acide orthonitrocinnamyl-formique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH = CH - CO - CO^2H \\ AzO^2 \end{cases}$$

Tous les dérivés de l'acide lactique peuvent facilement fournir de l'indigo par une réaction analogue à celle qui vient d'être décrite ; au contraire, les dérivés de l'acide cinnamique qui ne diffèrent de l'acide lactique, que parce qu'il contient une molécule d'eau de moins, n'en fournissent pas. Cependant, dans des conditions bien déterminées qui seront indiquées plus loin, une telle transformation peut avoir lieu ; mais alors on a recours à une voie détournée. Une hydrolyse se produit sans doute, et il se forme l'orthonitrolactocétone. Une exception à cette règle forme l'acide orthonitrocinnamylformique, qui donne le bleu d'indigo sous l'action des alcalis en solutions étendues à froid.

Comme nous venons de le dire, l'orthonitrocinnamylméthylcétone produit aussi le bleu d'indigo [1]. Quand sa solution alcoolique additionnée d'un alcali également en solution alcoolique, est mise à digérer pendant un certain

---

(1) **D. R. P.** 20255, Farbwerke, Meister, Lucius et Brüning.

temps jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus par une goutte d'eau.

La liqueur s'oxyde, et on en retire, par de l'éther, une substance qui se transforme ultérieurement en indigo, sous l'action de l'eau. Cette substance paraît être identique au premier produit de condensation de l'aldéhyde benzoïque orthonitré avec l'acétone, et c'est par hydrolyse qu'il se forme, en partant, de l'o-nitrocinnamylméthylcétone. Vraisemblablement, cette hydrolyse ne peut se produire qu'après que la solution alcoolique de l'alcali a été oxydée : car, en supposant le contraire, on ne saurait expliquer que l'indigo ne se forme pas dans la solution elle-même, où toutes les conditions nécessaires pour la production de l'indigo se trouvent réunies. Dans toutes ces synthèses, on remarquera que les corps qui se condensent avec l'aldéhyde benzoïque orthonitré, se dédoublent en fixant un atome de carbone sur l'aldéhyde, et en éliminant des radicaux $CO - CH^3$, dans le cas de l'acétone et $CO - COO^2H$, dans le cas de l'acide pyruvique. Ces radicaux passent dans la dernière phase des synthèses de l'indigo, à l'état d'acide acétique ou d'acide oxalique. L'équation suivante symbolise la formation de l'indigo et de ces acides par condensation de

l'acétone et de l'aldéhyde benzoïque orthonitré :

$$2C^6H^4\begin{matrix}\diagup COH^2 - CH^2 - CO - CH^3\\ \diagdown AzO^2\end{matrix}$$

$$= C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown AzH \diagup\end{matrix}C = C\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\ \diagdown AzH \diagup\end{matrix}C^6H^4$$

$$+ 2H^2O + 2CH^3 - CO^2H.$$

La préparation synthétique de l'indigo par l'acétone et l'aldéhyde benzoïque orthonitré est susceptible d'une grande généralisation, et paraît être réalisable avec des dérivés différents de l'orthonitrobenzaldéhyde [1].

Il est nécessaire de rappeler encore une autre méthode de synthèse du bleu d'indigo. On prend pour point de départ, l'orthonitroacétaphénone monobromée dans la chaîne latérale. On la réduit par le sulfure d'ammonium, et on obtient l'indigo [2]. La formule de cette cétone est représentée par le schéma :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup CO - CH^2Br\\ \diagdown AzO^2\end{matrix}$$

Le mécanisme de la réaction peut être expli-

---

(1) TIEMANN et LUDWIG. — **B. 15**, 3055 et LŒW, **B. 18**, 950.

(2) GEVEKOHT. — **A. 221**, 330; **D. R. P.** 23785.

qué, en admettant qu'il se forme dans la première phase l'o aminobromoacétophénone par élimination d'une molécule d'acide bromhydrique; en liqueur alcaline, il se forme de l'indoxyle qui fournit ultérieurement l'indigo. Les formules suivantes en rendent compte [1] :

$$C^6H^4\begin{cases} CO - CH^2Br \\ AzO^2 \end{cases} \longrightarrow C^6H^4\begin{cases} CO - CH^2Br \\ AzH^2 \end{cases}$$

$$C^6H^4\left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH^2 \longrightarrow \text{Indigo}$$

Baeyer et Blœm ont établi que l'o aminoacétophénone halogénée dans la chaîne latérale, fournit, en réalité, l'indigo sous l'action de la soude caustique en solution étendue, et de l'oxydation par l'oxygène de l'air. Ils ont également démontré que le dérivé bi-halogéné dans la chaîne latérale, réaction des plus curieuses, se comporte de même. La synthèse de l'indigo, découverte par Flimm [2], présente peut-être une réaction du même genre. Flimm a observé que l'indigo se forme quand on fait fondre la bromacétanilide avec la soude caustique. La bromacétanilide se

(1) Baeyer et Blœm. — **B. 17**, 963.
(2) Flimm. — **B. 23**, 57.

transforme peut-être dans la première phase en o-aminoacétophénone :

$$C^6H^5 - AzH - CO - CH^2Br \longrightarrow C^6H\begin{matrix} \diagup CH^2Br \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}$$

et la réaction continue comme il a été dit plus haut.

Avant de passer à l'examen des autres méthodes de synthèse du bleu d'indigo, il faut examiner encore une méthode qui se place entre les anciennes synthèses de l'indigo, dont la découverte est due à Baeyer, et celles qui datent d'une époque plus récente. Il s'agit de la préparation de l'isatine et de ses dérivés par l'action des bases aromatiques sur le dérivé bihalogéné de l'acide acétique. Cette préparation a été imaginée par P. J. Meyer [1].

La réaction se passe différemment suivant la nature des bases employées : ainsi le mélange du bichlorure de l'acide acétique avec l'orthotoluidine chauffé au bain-marie, fournit l'acide orthotoluidine acétique :

$$(C^7H^7AzH^2)^2CH - CO^2H ;$$

au contraire, la paratoluidine ne fournit pas d'acides analogues ; mais un corps qui peut être

---

[1] Meyer. — **B. 16**, 924, 2261.

considéré comme la p-toluyl-p-méthylimésatine ou la p-méthylisatine-p-toluylimide ; sa formule de constitution est la suivante :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{array}{l} C = AzC^7H^7 \\ \quad\quad > COH \\ Az \end{array} \right.$$

En examinant la réaction de plus près, on remarque la formation de produits intermédiaires, qui ont échappé à première vue. Il importe, pour la connaissance du mécanisme de la réaction, de nous rendre compte de la formation de ce corps. C'est le paratoluylamido-p-méthyloxindol qui s'oxyde sous l'influence de l'oxygène de l'air ou d'oxydants faibles, et se transforme dans l'imésatine, dont il vient d'être parlé. La formation du dérivé de l'oxindol est précédée de celle d'une chlorotoluidocacettoluidine.

Nous donnons, à la page 129, une série de formules qui représentent exactement toutes ces transformations fort compliquées à première vue et pourtant fort simples quand on en comprend le mécanisme.

Schéma indiquant la formations des imésatines

$$3C^7H^7AzH^2 + CHCl^2 - CO^2H =$$
$$= C^7H^7AzH - CHCl - CO - AzH - C^7H^7 +$$
$$+ C^7H^7AzH^2HCl$$ chloro-p-toluidoacet-toluidine

CH^3 — $ClCH.AzHC^7H^7$ — CO — AzH =

Chloro-p-toluidoace-toluidine

$= HCl + CH^3$ — $CH.AzHC^7H^7$ — CO — AzH

p-toluylamido-p-métyloxindol

CH^3 — $CHAzHC^7H^7$ — CO — AzH + O =

$= CH^3$ — $C = Az - C^7H^7$ — CO — AzH $+ H^2O$

p-toluyle-p-méthylimésatine.

L'imésatine élimine sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré même à froid, le reste

amine bivalent, et donne l'isatine correspondante :

$$CH^3 C_6H_3 \begin{cases} C = AzC^7H^7 \\ CO \\ AzH \end{cases} + H^2O + HCl =$$

$$= CH^3 C_6H_3 \begin{cases} CO \\ CO \\ AzH \end{cases} + C^7H^7AzH^2HCl$$

C'est ici qu'on rencontre pour la première fois l'idée d'utiliser les dérivés halogénés de l'acide acétique pour la préparation des composés de la série de l'indol. Cependant cette synthèsese réalise tout à fait autrement qu'on ne le supposait. En introduisant un reste amine aromatique dans le groupement méthyle de l'acide acétique, une molécule d'eau est éliminée par le carboxyle et le noyau benzénique, et les dérivés de l'indoxyle et, par conséquent, l'indigo et ses dérivés prennent naissance.

Le composé le plus simple qui se prêtait à cette synthèse de l'indoxyle est l'acide anilidoacétique ou le phénylglycocolle, aussi appelé phénylglycine : $C^6H^5AzH — CH^2 — CO^2H$.

Heumann, Lederer, Biedermann et Lepetit parvinrent presque en même temps, vers 1890,

à déterminer les conditions nécessaires dans lesquelles cette réaction se passe ; ils ont donc pu réaliser cette idée, Heumann a réussi même à perfectionner suffisamment ce procédé puisqu'on s'en sert couramment pour la préparation de l'indigo dans l'industrie [1]. Le procédé est le suivant :

Un mélange d'acétanilide et du double de son poids de soude caustique fondu à l'abri de l'air, se colore en jaune foncé ; dissous dans l'eau et exposé à l'action de l'air, il fournit le bleu d'indigo. Les rendements en matière colorante étaient trop insignifiants pour permettre à l'industrie d'en tirer parti, malgré le prix de revient peu élevé de la matière première. Heumann a modifié ce procédé pour éviter cet inconvénient. D'après sa modification, la soudure se produit par la chaîne latérale, tandis que par le procédé primitif la chaîne se fermait par l'atome du carbone en position ortho du noyau benzénique et le groupement carboxyle de l'acétanilide, ce qui engendrait l'indoxyle :

$$C^6H^5 \left\langle \begin{matrix} HO^2C \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH^2 = H^2O + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH^2.$$

(1) Heumann. — **B. 23**, 3043, 3431 ; Heumann et Backhofen. — **B, 26**, 225 ; **Journ. f. prakt. Chem.**, **43**, III ; Biedermann et Lepetit. — **B. 23**, 3289 ; Lederer, **Journ. f. prakt. Chem.**, **42**, 383, 565 ; **43**, 303.

Si, au lieu de phénylglycine on emploie la phénylglycine orthocarbonique (formée par l'acide chloracétique et anthranilique), on obtient l'acide indoxylique dont la transformation facile en indigo est connue depuis longtemps :

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ AzH \end{cases} CH^2 - CO^2H = H^2O = C_6H_4 \begin{cases} COH \\ AzH \end{cases} C - CO^2H.$$

Cependant, même après ce perfectionnement, la fabrication industrielle de l'indigo ne pouvait pas se faire par ce procédé, parce que, malgré les meilleurs rendements en matière colorante, l'acide anthranilique qui sert de point de départ dans cette préparation, coûte beaucoup plus cher que l'aniline qu'on employait dans le procédé primitif. En effet, l'acide anthranilique se prépare dans l'industrie en partant de l'acide phtalique, qu'on transforme en phtalamine ou phtalimide ; on fait réagir sur ces derniers du chlore et de l'alcali et on obtient l'acide anthranilique (1). Mais cet inconvénient paraît avoir aussi disparu grâce au perfectionnement qu'on a réalisé dans la préparation de l'acide phta-

(1) **D. R. P.**, 55 988. **B. A. S. F.**

lique par les dérivés du naphtalène (Dr Sapper); ce perfectionnement ayant eu pour résultat l'abaissement considérable du prix de l'acide phtalique.

Les synthèses de Heumann ayant été beaucoup modifiées et développées, nous passerons ici en revue seulement quelques-unes de ces réactions.

La première de ces méthodes, qui a été découverte par Heumann ([1]), a également pour point de départ l'acétanilide, mais emploie l'acide sulfurique fumant comme moyen de condensation. L'indoxyle se forme même à froid, mais il subit une sulfuration et on a pour produit final non seulement l'indigo, mais aussi des acides sulfonés correspondants, nommés carmin d'indigo. Les rendements sont satisfaisants si la réaction se fait avec de petites quantités de matière.

Une autre synthèse de l'éther indoxylique a été imaginée par Blank ([2]). Elle ressemble beaucoup à celle qui vient d'être énoncée. Elle se fait de la façon suivante : l'éther anilidomalonique $C^6H^5.AzH.CH(CO^2R)^2$, qu'on prépare en faisant réagir l'aniline sur l'éther chloromalonique, se

([1]) **B. 24**, 1476; comp. avec Knietsch. — **B. 24**, 2086, Heymann, **B. 24**, 3066.

([2]) **B. 31**, 1812.

transforme à la température de 260-265° en éther indoxylique, qui fournit successivement l'acide indoxylique, l'indoxyle et l'indigo.

L'examen de l'ensemble des phénomènes qu'on observe dans ces différentes synthèses a suggéré l'idée de prendre pour point de départ un corps qui renfermerait lui-même la liaison entre les atomes de carbone en position ortho des deux chaînes d'indol qu'on trouve dans le bleu d'indigo.

On pouvait se servir par exemple de l'acide dianilidocinnamique (1).

$$\begin{array}{c} C^6H^5AzH.CH.COOH \\ | \\ C^6H^5AzH.CH.COOH. \end{array}$$

Cet acide fondu avec des alcalis donne l'indigo, mais en quantités très petites. Les résultats ne sont pas de beaucoup meilleurs si on emploie l'acide éthylène dianthranilique (2) :

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup COOH \qquad\qquad COOH \diagdown \\ \diagdown AzH.CH^2.CH^2.AzH \diagup \end{array} C^6H^4.$$

Une synthèse de l'indigo basée sur les mêmes

(1) VORLAENDER. — **B, 27**, 1604.
(2) FRAENKEL et SPIRO. — **B, 28**, 1685.

principes a été faite en fondant avec des alcalis l'acide méthylanthranilique (1).

D'après une méthode fort récente, l'éther indoxylique se prépare en partant de l'éther neutre de l'acide phénylglycocolle-o-carbonique (2). On se sert d'éthylate de soude. La réaction correspond à celle qui a lieu dans la préparation de l'éther acétobenzoylique par l'action de l'éther benzoïque sur l'éther acétique, la seule différence qui existe est que les deux restes éthers qui entrent en combinaison se trouvent dans notre exemple déjà liés dans la même molécule; donc la chaîne linéaire se fermera sur elle-même par cette seconde liaison et formera ainsi une chaîne fermée.

Les formules suivantes en rendent compte :

$$C^6H^5.COOR + CH^3COOR = HOR + C^6H^5 - \\ - CO - CH^2 - COOR ;$$

$$C^6H^4 \begin{cases} COOR \\ AzH - CH^2 - COOR \end{cases} =$$

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ AzH \end{matrix} \right\rangle CH - COOR + HOR ;$$

(1) *Actiengesellschaft für Anilinfabrikation*, **D. R. P.**, 79409.

(2) Vorlaender et V. Schilling. — **A.**, **301**, 349.

Tandis que toutes ces synthèses de l'indigo se rapprochent plus ou moins de celles qui ont été découvertes et effectuées par Heumann, la méthode que nous allons décrire présente des réactions chimiques d'une nature tout-à-fait différente ; mais de beaucoup analogue aux synthèses de Baeyer. Cette réaction découverte par Reissert repose sur la transformation de l'acide n.-oxindolcarbonique en indigo ; transformation qui a lieu si on traite l'acide susdit par de l'acide sulfurique concentré, puis qu'on l'oxyde par l'oxygène de l'air. La formation de l'acide n.-oxindolcarbonique de la formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH \\ AzOH \end{cases} C - COOH,$$

étant intéressante pour la compréhension des synthèses de l'indigo, nous l'examinerons de plus près. Il existe deux modes de préparation de ce composé. La première (¹) a pour point de départ l'éther o.-nitrobenzylmalonique provenant de l'action de l'o.-nitrochlorobenzyle sur l'éther malonique sodé :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CH(COOR)^2 \\ AzO^2 \end{cases}$$

(¹) Reissert. — **B. 29**, 646.

Si on chauffe cet éther avec la soude caustique, il se produit une transposition moléculaire, de même qu'une élimination d'une molécule d'acide carbonique et l'acide oxindolcarbonique prend naissance :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CH(COOR)^2 \\ AzO^2 \end{cases} + H^2O =$$

$$= C^6H^4 \begin{cases} CH \\ AzOH \end{cases} C.COOH + CO^2 + 2\,ROH.$$

Le second mode de préparation est le suivant. L'acide o.-nitrophénylpyruvique

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CO - COOH \\ AzO^2 \end{cases}$$

qui est obtenu par condensation de l'o.-nitrotoluène avec l'éther oxalique, se transforme en acide oxindolcarbonique si on le réduit par l'amalgame de sodium [1] :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CO - COOH \\ AzO^2 \end{cases} + 2\,H^2 =$$

$$= C^6H^4 \begin{cases} CH \\ AzOH \end{cases} C.COOH + 2\,H^2O.$$

(1) REISSERT. — **B, 30**, 1045.

Ce second mode de préparation de l'acide au moyen des corps réducteurs s'explique facilement, si on admet qu'un corps intermédiaire prend naissance dans cette réaction ; c'est l'acide hydroxylaminophénylpyruvique de la formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CO - COOH \\ AzHOH \end{cases}$$

Ces considérations nous ramènent de nouveau aux remarquables travaux de Baeyer, et à ses synthèses d'indigo, qui, maintenant grâce au développement actuel de nos connaissances scientifiques, doivent être beaucoup mieux expliquées qu'elles ne l'étaient au moment de leur découverte.

Avant de passer à l'exposé plus détaillé du mécanisme de ces différentes réactions, nous croyons nécessaire de donner, toujours d'après Reissert (*loc. cit.*), un aperçu systématique de toutes les synthèses de l'indigo qu'on connaît aujourd'hui.

En considérant et examinant les différents modes de préparation de l'indigo nous ne tardons pas à remarquer qu'ils se prêtent à une classification. Le premier groupe contient toutes les méthodes qui ont pour point de départ les dérivés orthonitrés de la série benzénique. Elles

comprennent les modes de préparation suivants :

Ier Groupe.

a) Méthode d'Engler et Emmerling, qui a pour point de départ l'o-nitroacétophénone, celle d'Engler et Dorant, par la bromo-o-nitroacétophénone et de Gevekoht par la ω-bromo-o-nitroacétophénone.

b) Les synthèses de Baeyer, par l'acide orthonitrophénylpropiolique, de même que par l'acide isatogénique et le nitrophénylacétylène.

c) Les synthèses de Baeyer, par les produits de condensation de l'aldéhyde benzénique orthonitré avec l'acétone, l'acétaldéhyde et l'acide pyruvique, de même que la méthode qui part de l'o-nitrocinnamylméthylcétone.

d) Les méthodes de Reissert au moyen de l'éther nitrobenzylmalonique ou de l'acide nitrophénylpyruvique.

e) La préparation de l'oxindol au moyen de l'acide orthonitrophénylacétique et de l'isatine au moyen de l'acide o-nitrophénylglyoxylique fait également partie de ce groupe.

IIe Groupe

Le deuxième groupe comprend tous les procédés qui partent des dérivés benzéniques bisubstitués du genre ortho et qui contiennent nécessairement le groupement amide ou son produit de substitution. Ces procédés sont en partie analogues à ceux du premier groupe dans ce sens que les corps qui leur servent de point de départ présentent un terme de passage des derniers ; en effet, les composés nitrés qu'on utilise dans les procédés du premier groupe sont parfois traités par des corps réducteurs et transformés en amides.

Les synthèses suivantes en font partie :

a) Synthèse de Baeyer et de Bloem, par la ω-bromo-o-amidoacétophénone ; et celle de Flimm par la ω-bromo-acétanilide.

b) Synthèse de Heumann, par l'o-carboxyphénylglycocolle ou ses éthers. Vorlaender et Schilling ont apporté quelques modifications à cette synthèse.

c) Méthode de Fränkel et Spiro, par l'acide éthylendianthranilique.

IIIe Groupe

Dans toutes les réactions qui font partie du troisième groupe, le point de départ est l'acide anilidoacétique, donc d'un dérivé monosubstitué du benzène ou d'un composé analogue.

Ces réactions sont les suivantes :

a) Synthèses primitives de Heumann (Lederer, Biedermann et Lepetit) et de Heymann.

b) Méthode de Vorlaender, par l'acide anilidoacétique ou par l'acide dianilidocinnamique.

c) Synthèse de l'isatine de P. J. Meyer, au moyen de l'acide dichloroacétique et des amines aromatiques.

La nature des réactions des groupes II et III qui nous conduisent tantôt directement à l'indigo, tantôt à l'indoxyle et ses dérivés ou encore à l'isatine, est très simple ; de plus, le mécanisme, par lequel se forme l'indigo, a déjà été indiqué plus haut. Il ne reste qu'à envisager les synthèses du groupe I qui présentent un grand intérêt scientifique, étant donnée la complexité extrême de leur mécanisme, complexité qui peut surprendre à première vue. Mais avant

d'aborder ce sujet, il faut que nous examinions quelques points dont l'exactitude est suffisamment établie par une grande série de faits et d'observations. Ces points sont les suivants :

1. Les composés phénylacétylés s'hydratent sous l'influence de l'acide sulfurique concentré et se transforment en corps contenant le groupement $C^6H^5.CO.CH^2$. Ce fait a été observé par Baeyer [1] en étudiant l'éther phénylpropiolique; il a obtenu l'éther benzoylacétique :

$$C^6H^5.C \equiv C.COOR + H^2O = C^6H^5CO.CH^2COOR$$

Le phénylacétylène traité par l'acide sulfurique étendu fournit l'acétophénone.

2. Les groupements nitrés fixés sur le noyau benzénique peuvent passer à l'état d'oxydes inférieurs d'azote, grâce au concours de corps réducteurs, toutes les fois où ils se trouvent en position ortho par rapport au groupement nitré d'une chaîne latérale dont le premier ou le second atome de carbone renferme de l'hydrogène mobile, c'est-à-dire facilement oxydable. Il y a transposition moléculaire et l'oxygène du groupement nitré émigre tout entier ou en partie

---

[1] Baeyer. — B, **15**, 2705.

seulement et vient se souder à l'atome du carbone. La réduction peut même aller, dans certaines conditions, jusqu'à la formation d'un groupement amino, comme il résulte de la préparation de l'acide dibromoanthranilique par l'action du brome sur l'orthonitrotoluène [1] l'équation suivante en rend compte :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH^3 \\ AzO^2 \end{matrix} \right. + 2\,Br^2 =$$

$$= C^6H^2Br^2 \left\langle \begin{matrix} COOH \\ AzH^2 \end{matrix} \right. + 2\,HBr$$

3. — Les groupements aldéhydiques et cétoniques traités par des phénylhydroxylamines éliminent de l'eau et forment des combinaisons renfermant le groupement $C^6H^5 - Az - C \langle$ (Az et C reliés par O)

On peut citer comme exemple la combinaison de la phénylhydroxylamine avec les aldéhydes [2]

---

(1) WACHENDORFF. — **A. 185**, 269 ; **B, 13**, 288.

(2) BAMBERGER. — **B. 27**, 1556. ; GATTERMANN. — **B. 29**, 3037, 3040 ; EHRHART. — **B. 30**, 2016 ; PECHMANN. — **B. 30**, 2462, 2875 ; Comp. de même KALLE et Cie **D. R. P.**, 87972, 89601 ; *Farbenfabriken* ; Fr. BAEYER et Cie. — **D.R.P.** 85198, 96564.

Si nous appliquons ces notions à l'étude des synthèses de Baeyer, la préparation synthétique de l'indigo au moyen de l'éther orthonitrophényl propiolique se présente de la façon suivante :

Dans la première phase, l'éther, sous l'action de l'acide sulfurique concentré se transforme en éther orthonitrobenzoylacétique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.CH^2.COOC^2H^5 \\ AzO^2 \end{matrix} \right.$. Celui-ci subit une transposition moléculaire et donne l'éther orthohydroxylaminobenzoyloxalique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO.CO.COOC^2H^5 \\ AzHOH \end{matrix} \right.$, enfin le groupement hydroxylamine et le second groupement cétonique fixé au noyau benzénique éliminent une molécule d'eau, ce qui donne lieu à la formation d'un anhydride et on obtient l'éther isatogénique : $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ Az \end{matrix} \right\rangle C \left\langle \!\! \begin{matrix} \\ O \end{matrix} \right. - COOC^2H^5$.

La réduction ultérieure de l'éther isatogénique en éther indoxylique, de même que la transformation de l'acide indoxylique ou de l'indoxyle en indigo se comprennent facilement. Ainsi nous nous rendons compte du mécanisme des différentes phases de cette synthèse intéressante.

Le passage du dinitrodiphényldiacétylène en diisatagène peut être formulé comme suit :

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup C \equiv C - C \equiv C \diagdown \\ \diagdown AzO^2 \qquad\quad AzO^2 \diagup \end{array} C^6H^4$$

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CO - CH^2 - CH^2 - CO \diagdown \\ \diagdown AzO^2 \qquad\qquad\quad AzO^2 \diagup \end{array} C^6H^4$$

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CO - CO - CO - CO \diagdown \\ \diagdown AzHOH \qquad\quad AzHOH \diagup \end{array} C^6H^4$$

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CO - C - C - CO \diagdown \\ \diagdown Az \overset{\triangle}{} O \qquad O \overset{\triangle}{} Az \diagup \end{array} C^6H^4$$

Par un procédé analogue, on obtient l'acide n.-oxyindolcarbonique en partant de l'éther orthonitrobenzylmalonique ou de l'acide orthonitrobenzylmalonique que celui-ci engendre dans la première phase de la réaction :

$$C^6H^4 \begin{array}{l} \diagup CH^2 - CH(COOH)^2 \\ \diagdown AzO^2 \end{array}$$

La seule différence qui existe est qu'on se sert de la soude caustique au lieu de l'acide sulfurique concentré pour provoquer la transposition moléculaire. Ici aussi le groupement nitré se transforme en hydroxylamine et le carbone qui

détermine cette réduction se change en groupement cétonique ; mais, en même temps, il s'élimine dans ce cas de l'acide carbonique. L'équation suivante symbolise la réaction :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CH^2 - CH(COOH)^2\\AzO^2\end{matrix}\right. =$$

$$= CO^2 + C^6H^4\left<\begin{matrix}CH^2 - CO - COOH\\AzHOH\end{matrix}\right.$$

Acide o-hydroxylaminophénylpyruvique

Une déshydratation se produit dans la phase suivante et il se forme : $C^6H^4\left<\begin{matrix}CH^2\\Az\end{matrix}\right>\underset{O}{C} - COOH$.

Ce dernier corps est d'une constitution analogue à celle de l'acide isatogénique ; il en diffère en ce que l'atome de carbone fixé au noyau benzénique contient encore un atome d'hydrogène mobile. Il peut donc se produire une seconde transposition moléculaire comparable à celle qui a lieu dans la première réduction du groupement nitré et l'on obtient l'acide n.-oxindol carbonique :

$$C^6H^4\left<\begin{matrix}CH\\AzOH\end{matrix}\right>C - COOH$$

En donnant cette interprétation au procédé de

préparation de l'acide n. oxindolcarbonique par l'acide o-nitrobenzylmalonique, on saisit facilement la formation du premier par l'action de l'amalgame de sodium sur l'acide orthonitrophénylpyruvique. Il se forme un corps intermédiaire, l'acide hydroxylaminephénylpyruvique par une réaction dont la nature a déjà été expliquée. Ses transformations ultérieures sont les mêmes que dans le cas précédent.

La transformation de l'acide n.-oxindolcarbonique en indigo est possible grâce à la formation d'un produit intermédiaire, l'acide indoxylique, qui résulte des oxydations et des réductions qui se produisent dans la molécule :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ AzOH \end{matrix} \right\rangle C - COOH =$$

$$= C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} COH \\ AzH \end{matrix} \right\rangle C - COOH$$

La formation de l'isatine au moyen de l'acide o-nitrophénylpropiolique bouilli avec des alcalis nous démontre que la transformation du groupement $C^6H^5 - C \equiv C$ en $C^6H^5 - CO - CH^2$ peut être déterminée non seulement par l'acide sulfurique mais aussi par les alcalis. Il faut admettre aussi la formation de l'acide isato-

génique qui élimine de l'acide carbonique et engendre l'isatogène hypothétique de formule :

$$C^6H^4 \begin{cases} CO \\ Az \end{cases} \begin{matrix} \searrow CH \\ \swarrow O \end{matrix} \quad (\text{Az} - \text{O} - \text{CH})$$

Cette combinaison n'est pas stable, elle se transforme en isatine par une réaction analogue à celle qui provoque la transformation de :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 \\ Az \end{cases} \begin{matrix} \searrow C - COOH \\ \swarrow O \end{matrix} \quad (\text{Az} - \text{O} - \text{C})$$

en acide n.-oxindol-carbonique avec la seule différence que, dans le premier cas, c'est la liaison entre l'azote et l'oxygène qui est rompue, tandis que, dans le second, c'est celle entre l'oxygène et le carbone.

Examinons, avec Reissert, parallèlement à la formation de l'isatine par l'acide o-nitrophénylpropiolique, sa préparation par l'acide orthonitrophénylpyruvique sous l'action de la solution étendue de soude. Il y a, dans cette réaction, dédoublement de l'acide en o-nitrotoluène et acide oxalique :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CO - COOH \\ AzO^2 \end{cases} + H^2O =$$

$$= C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ AzO^2 \end{cases} + COOH - COOH$$

Il se produit simultanément une petite quan-

tité d'acide carbonique et d'acétaldéhyde phényl-orthonitré d'après l'équation :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CO - COOH \\ AzO^2 \end{cases} =$$

$$= C^6H^4 \begin{cases} CH^2CHO \\ AzO^2 \end{cases} + CO^2$$

L'acétaldéhyde phénylorthonitré encore peu connu [1] subit, sous l'influence des agents alcalins, les transformations suivantes :

$$C^6H^4 \begin{cases} CH^2 - CHO \\ AzO^2 \end{cases} \longrightarrow C^6H^4 \begin{cases} CO - CHO \\ CHOH \end{cases}$$

o-nitrophénylacétoal-déhyde

$$C^6H^4 \begin{cases} CO \diagdown \\ CH \\ Az \diagup \!\!\! - O \end{cases} \longrightarrow C^6H^4 \begin{cases} CO \diagdown \\ CO \\ AzH \diagup \end{cases}$$

Isatogène Isatine

On peut étendre ce même raisonnement à l'explication de la formation directe de l'indigo en partant de l'acide orthonitrophénylpropiolique avec les alcalis et un corps réducteur. La soude caustique provoque des transpositions moléculaires et donne naissance à l'acide o-nitrobenzoylacétique et à l'acide isatogénique qui, par

---

(1) Forrer. — **B. 17**, 984.

réduction, se transforme en acide indoxylique et enfin en bleu d'indigo.

C'est à une réaction de la même nature qu'on peut attribuer la préparation synthétique de l'indigo au moyen de l'o-nitroacétophénone, de même que la formation de cette matière colorante par la benzal-o-nitroacétophénone sous l'action des rayons du soleil, faits observés par Engler et Emmerling.

Enfin, c'est au même ordre de faits que se rattachent les synthèses de l'indigo en partant de l'aldéhyde benzoïque orthonitré et de l'acétone ou de l'acide pyruvique.

L'o-nitrophényllactocétone, par exemple, subit les transformations suivantes :

$$C^6H^4 \begin{cases} CHOH - CH^2 - CO - CH^3 \\ AzO^2 \end{cases}$$

$$\downarrow$$

$$C^6H^4 \begin{cases} CHOH - CO - CO - CH^3 \\ AzHOH \end{cases}$$

Élimination de l'acide acétique et formation d'anhydride $C^6H^4 \begin{cases} CHOH \\ Az \end{cases} \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix}$

Ce dernier se change en $C^6H^4 \begin{cases} CHOH \\ AzH \end{cases} CO$

grâce à une transposition moléculaire qui se produit, comme nous l'avons déjà constaté à propos du passage de l'isatogène hypothétique en isatine. Enfin l'indigo prend naissance par élimination d'eau.

Des différentes méthodes de synthèses que nous venons de citer, deux seulement sont utilisées actuellement dans l'industrie, notamment la synthèse de Baeyer ayant pour point de départ l'o-nitrobenzaldéhyde et l'acétone et celle de Heumann qui emploie l'o-carboxyphénylglycocolle. La première de ces méthodes de préparation synthétique de l'indigo l'aurait sans doute emporté sur toutes les autres, grâce aux rendements considérables qu'elle fournit si on pouvait préparer à bas prix l'aldéhyde benzoïque orthonitré qui lui sert de point de départ. Il résulte de l'exposé de la littérature des brevets que nous donnons plus loin que de grands efforts tendent vers ce but; il n'est donc pas impossible que la plus remarquable des synthèses de l'indigo, à savoir celle qui part de l'aldéhyde benzoïque orthonitré et de l'acétone, ne finisse par triompher même des réactions de Heumann.

En effet, la maison Kalle et C[ie] de Biebrich [1]

---

[1] **D. R. P.**, 73 377.

fournit depuis quelques années au marché un produit qu'elle nomme : sel d'indigo, et qui est la combinaison bisulfitique de l'o-nitrophényllactométhylcétone. Ce corps se prête particulièrement à la production des matières colorantes de la famille de l'indigo, grâce à sa grande solubilité.

BREVETS POUR LES SYNTHÈSES D'INDIGO

Avant de terminer, nous passerons en revue quelques brevets qui ont été pris pour des synthèses d'indigo et des méthodes de préparation des corps qui servent de matières premières à ces synthèses.

1. Synthèses de Baeyer ; au moyen des acides o-nitrophénylpropiolique, o-nitrophényloxyacrylique et o-nitrophénylacétylène

D. R. P., 12 601. — *Préparation de l'indigo par l'acide orthonitrophénylpropiolique, l'acide sulfurique et du sulfate de fer, de même que la préparation d'une matière colorante*

bleue au moyen de l'acide orthonitrocinnamique et de l'acide sulfurique concentré, par Baeyer.

D. R. P., 14 997. — *Perfectionnement du procédé de préparation de l'indigo ou d'une matière colorante analogue conformément à la D. R. P., 12601 ; préparation d'un dérivé sulfoné et son application à la teinture sur fibre*, par Baeyer.

D. R. P., 15 516. — *Application des dérivés sulfurés, notamment des sels xanthogéniques pour la transformation de l'acide o-nitrophénylpropiolique en indigo sur les fibres ou non* par B. A. S. F.

D. R. P., 11 857. — *Préparation de l'acide o-nitrocinnamique dibromé ou dichloré, ainsi que de ses homologues ou produits de substitution ; préparation de l'acide o-nitrophénylpropiolique, de l'acide o-nitrophénylchloro- ou bromolactique, de l'acide o-nitrophényloxyacrylique, de ses sels et éthers, homologues et produits de substitution, préparation de l'indigo au moyen de l'acide orthonitrophényloxyacrylique, du dibro-*

mure ou dichlorure de l'acide orthonitrocinnamique et de l'acide o-nitrophénylpropiolique, ses homologues et produits de substitution, par Baeyer.

D. R. P., 11 858. — *Préparation de l'acide orthonitrocinnamique au moyen de l'aldéhyde benzoïque orthonitré; production de l'indigo sur la fibre au moyen de l'acide o-nitrophénylpropiolique ou orthonitrophényloxyacrylique*, par Baeyer.

D. R. P., 17 656. — *Préparation des éhers isatogénique et indoxylique, saponification de ces derniers, préparation de l'indoxyle, de l'indigo et de ses dérivés sulfonés; préparation de l'indirubine en partant de l'indoxyle et de l'isatine*, par B. A. S. F.

D. R. P., 19 266. — *Préparation du di-o-nitrodiphényldiacétylène, sa transformation en diisatogène et en indigo par réduction; préparation de l'indoïne, dérivés sulfonés en partant de l'acide nitrophénylpropiolique, nitrophénylacétylène et diisatogène, leur transformation en indigo par réduction*, par B. A. S. F.

2. Synthèses de Baeyer ; Point de départ : aldéhyde benzoïque orthonitré et acétone (aldéhyde, acide pyruvique), ou o-nitrocinnamyl-méthylcétone.

D. R. P., 19 768. — *Bleu d'indigo au moyen de l'aldéhyde benzoïque orthonitré et de l'acide pyruvique, de l'acétone ou de l'aldéhyde et des alcalis ; préparation de l'acide o-nitro-cinnamylformique et sa transformation en indigo*, par B. A. S. F.

D. R. P., 20 255. — *Préparation de l'indigo au moyen de la benzylidène acétone qu'on nitre ; le produit nitré subit un traitement à la soude caustique alcoolique, etc.*, par la Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning.

D. R. P., 21 683. — *Préparation de l'o-nitro-m-méthylbenzaldéhyde et sa transformation en indigo suivant D. R. P., 19 768*, par la Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning.

D. R. P., 30 329 et **33 067.** — *Préparation de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque chloré ou bromé et sa transformation en indigo halogéné selon D. R. P., 19 768*, par H. Müller.

D. R. P., 32 238. — *Préparation de l'indigo tétrachloré en partant de l'aldéhyde orthonitrobenzoïque dichloré conformément au D. R. P. 19 768*, par B. A. S. F.

D. R. P., 73 377. — *Préparation et application du* sel d'indigo (*o-nitrophényllactométhylcétone-sulfite de soude*), par Kalle et Cie.

3. Synthèses partant des o-nitro et des o-aminoacétophénones.

D. R. P., 21 592. — *Préparation des dérivés bromés de l'o-nitrophénylacétylène et de l'o-aminoacétophénone, transformation en indoxyle au moyen des alcalis et en indigo*, par B. A. S. F.

D. R. P., 23 785. — *Transformation de la nitroacétophénone chlorée, bromée, ou dichlorée et dibromée en indigo au moyen du sulfure d'ammonium*, par B. A. S. F.

4. Synthèses d'Isatine, méthode de P. J. Meyer.

D. R. P., 25136. — *Préparation de la phénylimésatine par condensation de l'aniline avec*

l'acide dichloroacétique; transformation en isatine, chlorure d'isatine et indigo; remplacement de l'acide dichloroacétique par ses dérivés bromés ou iodés ou par des amides, des acétaldéhydes dihalogénés ou des acétones dihalogénées correspondants, par P. J. Meyer.

D. R. P., 27 979. — *Application des sels alcalins ou des éthers de l'acide acétique dihalogéné, modification du procédé de condensation.* par Farbenfabriken Baeyer.

5. Synthèses de Heumann.

D. R. P., 54 626. — *Préparation synthétique de l'indigo en partant du phénylglycocolle au moyen d'un alcali fondu* par B. A. S. F.

D. R. P. 56 273. — *Préparation de l'acide phénylglycine-o-carbonique et sa transformation en indigo* par B. A. S. F.

D. R. P, 58 276, 61 711, 61 712, 63 309. — *Tous ces brevets se rapportent à la préparation des homologues de l'indigo ayant un reste alcool fixé à l'atome d'azote, ou de ses dérivés sulfonés par les homologues du phénylglycocolle*

et de l'acide phénylglycinecarbonique par B. A. S. F.

D. R. P., 63 310. — *Modification du procédé de préparation par l'alcali fondu* par B. A. S. F.

D. R. P., 69 636. — *Procédé de préparation d'α et de β-naphtaline-indigo en partant des naphtylglycocolles*, par Wichelhaus.

D. R. P., 73 687. — *Procédé de fabrication de l'acide indigo-carbonique par les acides aminophtaliques et chloroacétique (dicarboxyphénylglycocolle), transformation de la matière colorante en acides sulfoniques* par B. A. S. F.

D. R. P., 85 071, 85 494. — *Les deux brevets se rapportent à la préparation et à la purification de l'acide indoxylique et l'indoxyle en partant de l'acide phénylglycine-carbonique fondu avec un alcali* par B. A. S. F.

6. Méthodes se rapprochant des synthèses de Heumann.

D. R. P. 79 409. — *Préparation de l'indigo par l'acide méthylanthranilique et les alcalis* par Actiengesellschaft für Anilinfabrikation.

D. R. P. 83 056. — *Procédé de fabrication d'indigo au moyen de l'acide éthylènedianthranilique, de ses sels et éthers ne les chauffant avec des alcalis*, par Fränkel et Spiro.

7. Synthèses de Heymann.

D. R. P., 63 218. — *Préparation de l'indigo-carmin par le phénylglycocolle, ses sels et éthers sous l'action de l'acide sulfurique*, par Farbenfabriken Fr. Baeyer et Cie.

D. R. P. 68 372. — *Les méthyle et éthylphénylglycocolles servent de point de départ, formation de matières colorantes vertes* par B. A. S. F.

8. Préparations des corps servant de point de départ pour les différentes synthèses

1. *Acide orthonitrocinnamique*

D. R. P. 17 467, 18 064, 18 232. — *Au moyen du nitrobenzalchloré, bromé, chlorobromé ou diacétylé et de l'acétate de soude ou de potasse*, par la Farbwerke vorm. Meister, Lucius, et Brünning.

D. R. P. 21 162. — *Au moyen de l'o-nitrobenzylidèneacétone halogénée et des sels alcalins.* Farbwerke vorm. Meister, Lucius et Brüning.

2. *Acides o-nitrophénylpyruvique*

D. R. P. 92 794, 94 630. — *Par l'ortonitrotoluène et l'éther oxalique*, par Reissert.

3. *Aldéhyde benzoïque orthonitré*

D. R. P. 15 881. — *Au moyen de l'orthonitrobenzylchloré, bromé, sulfuré ou sulfhydraté et des oxydes métalliques*, par R. Schmidt.

D. R. P. 48 722. — *Au moyen de l'o-nitrobenzylchloré transformé en éthers et oxydé avec l'acide azotique, ou par saponification de l'éther et oxydation de l'o-nitrobenzyl-alcool*, par E. Fischer.

D. R. P, 91 503, 92 084, 93 539. — *Au moyen de l'o-nitrobenzylchloré transformé en o-nitrobenzylaniline ou en acide o-nitrobenzylaniline-sulfonique, qu'on oxyde. On dédouble ensuite*

l'o-nitrobenzylidéneaniline obtenue en aniline ou acide anilinesulfonique et o-nitrobenzaldéhyde. Farbwerk vorm. Meister, Lucius et Brüning. Comp. de même D. R. P., 97 847.

D. R. P., 94 018. — *Il faut également tenir compte de tous les procédés récemment découverts pour la préparation des aldéhydes aromatiques en général et qu'on peut peut-être utiliser pour la préparation de l'aldéhyde benzoïque orthonitré. Ces procédés sont au nombre de deux :* 1° *Action de l'aniline sur les acides glyoxyliques correspondants.* Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse.

D. R. P., 98 706 ou 99 568. — 2° *Action de l'oxyde de carbone ou de l'acide cyanhydrique sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium ou chlorure de cuivre.* par Farbenfabriken vorm. Baeyer et Cie.

4. *Glycines aromatiques*

D. R. P., 55 988. — *Acide anthranilique par phtalimide ou acide phtalamique* par B. A. S. F. Comp. aussi D. R, P. 91 202.

D. R. P., 64 909. — *Phényle et tolylglycocolle par réduction de l'acide phényl ou tolyl oxamique, de ses sels, éthers et amides,* par Rudolph Kœpp et Cie.

TABLE DES MATIÈRES

SAINT-AMAND (CHER). — IMPRIMERIE BUSSIÈRE

Envoi *franco* contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS
ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE.

TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE L'ÉCOLE CENTRALE.

PAR

ALHEILIG, Ingénieur de la Marine. | **Camille ROCHE,** Ancien Ingénieur de la Marine.

DEUX BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

TOME I : Thermodynamique. Puissance des machines, diagrammes et formules. Indicateurs. Organes. Régulation. Épures. Distribution et changement de marche. Alimentation etc. ; XI-604 pages, avec 412 figures ; 1895. . . . . **20** fr.

TOME II : Volants régulateurs. Classification des machines. Moteurs à gaz, à pétrole et à air chaud. Graissage, joints. Montage et essais. Passation des marchés. Prix de revient, d'exploitation et de construction ; IV-560 pages, avec 281 figures ; 1895. **18** fr.

CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION.

PAR

E. DEHARME, Ing^{r} principal à la Compagnie du Midi. | **A. PULIN,** Ing^{r} Insp^{r} p^{al} aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8, XXII-441 pages, 95 figures, 1 planche ; 1895 (E. I.). **15** fr.

VERRE ET VERRERIE

PAR

Léon APPERT et Jules HENRIVAUX, Ingénieurs.

Grand in-8, avec 130 figures et 1 atlas de 14 planches ; 1894 (E. I.) . . . . **20** fr.

INDUSTRIES DU SULFATE D'ALUMINIUM,
DES ALUNS ET DES SULFATES DE FER,

Par Lucien GESCHWIND, Ingénieur-Chimiste.

Un volume grand in-8, de VIII-364 pages, avec 195 figures ; 1899 (E. I.). **10** fr.

COURS DE CHEMINS DE FER

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

Par C. BRICKA,

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : Études. — Construction. — Voie et appareils de voie. — Volume de VIII-634 pages avec 326 figures; 1894 .... **20 fr.**

TOME II : Matériel roulant et Traction. — Exploitation technique. — Tarifs. — Dépenses de construction et d'exploitation. — Régime des concessions. — Chemins de fer de systèmes divers. — Volume de 709 pages, avec 177 figures; 1894..... **20 fr.**

COUVERTURE DES ÉDIFICES

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P.).. **20 FR.**

CHARPENTERIE MÉTALLIQUE

MENUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

Par J. DENFER,

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : Généralités sur la fonte, le fer et l'acier. — Résistance de ces matériaux. — Assemblages des éléments métalliques. — Chaînages, linteaux et poitrails. — Planchers en fer. — Supports verticaux. Colonnes en fonte. Poteaux et piliers en fer. — Grand in-8 de 584 pages avec 479 figures; 1894.......... **20 fr.**

TOME II : Pans métalliques. — Combles. — Passerelles et petits ponts. — Escaliers en fer. — Serrurerie. (Ferrements des charpentes et menuiseries. Paratonnerres. Clôtures métalliques. Menuiserie en fer. Serres et vérandas). — Grand in-8 de 626 pages avec 571 figures; 1894.......... **20 fr.**

ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES

Par Al. GOUILLY,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... **12 FR.**

BLANCHIMENT ET APPRÊTS
TEINTURE ET IMPRESSION

PAR

Ch.-Er. GUIGNET,
Directeur des teintures aux Manufactures nationales des Gobelins et de Beauvais.

F. DOMMER,
Professeur à l'École de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

E. GRANDMOUGIN,
Chimiste, ancien Préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHANTILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.)....... **30** FR.

CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par A. CRONEAU,
Ingénieur de la Marine,
Professeur à l'Ecole d'application du Génie maritime.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.).

TOME I : Plans et devis. — Matériaux. — Assemblages. — Différents types de navires. — Charpente. — Revêtement de la coque et des ponts. — Gr. in-8 de 379 pages avec 305 fig. et un Atlas de 11 pl. in-4° doubles, dont 2 en trois couleurs; 1894. **18** fr.

TOME II : Compartimentage. — Cuirassement. — Pavois et garde-corps. — Ouvertures pratiquées dans la coque, les ponts et les cloisons. — Pièces rapportées sur la coque. — Ventilation. — Service d'eau. — Gouvernails. — Corrosion et salissure. — Poids et résistance des coques. — Grand in-8 de 616 pages avec 359 fig.; 1894. **15** fr.

PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.
FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par Ernest HENRY,
Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.).. **20** FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le contrôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique (économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

TRAITÉ DES INDUSTRIES CÉRAMIQUES

TERRES CUITES.
PRODUITS RÉFRACTAIRES. FAÏENCES. GRÈS. PORCELAINES.

Par E. BOURRY,
Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8, DE 755 PAGES, AVEC 349 FIG.; 1897 (E. I.). **20** FR.

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — **22** fr.

1[er] fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures.............. 4 fr.
(*) 2[e] fascicule. — *Optique géométrique*; avec 139 figures et 3 planches.. 4 fr.
3[e] fascicule. — *Etude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique*; avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur................. 14 fr.

TOME IV (1[re] Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — **13** fr.
1[er] fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique*; avec 155 figures et 1 planche.............................. 7 fr.
2[e] fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 figures et 1 planche......... 6 fr.

TOME IV (2[e] Partie). — MAGNÉTISME; APPLICATIONS. — 13 fr.

3[e] fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction*; avec 240 figures................................. 8 fr.

4[e] fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales*; avec 84 figures et 1 planche..... 5 fr.

TABLES GÉNÉRALES.

Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatre volumes du **Cours de Physique**. In-8; 1891... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux.

1[er] SUPPLÉMENT. — **Chaleur. Acoustique. Optique**, par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. . 3 fr. 50 c.

2[e] SUPPLÉMENT. — **Électricité. Ondes hertziennes. Rayons X**; par E. BOUTY. In-8, avec 48 figures et 2 planches; 1899. 3 fr. 50 c.

(*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1[er] fascicule; Tome II, 1[er] et 2[e] fascicules; Tome III, 2[e] fascicule.

COURS DE PHYSIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AUX ÉCOLES SPÉCIALES
(conforme aux derniers programmes),

PAR

James CHAPPUIS,
Agrégé Docteur ès Sciences,
Professeur de Physique générale
à l'École Centrale
des Arts et Manufactures.

Alphonse BERGET,
Docteur ès Sciences,
Attaché au Laboratoire des recherches
physiques à la Sorbonne.

UN BEAU VOLUME, GRAND IN-8 ($25^{cm} \times 16^{cm}$) DE IV-697 PAGES, AVEC 465 FIGURES.

Broché.......................... **14** fr. | Relié cuir souple.......... **17** fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

BIBLIOTHÈQUE
PHOTOGRAPHIQUE

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la Science, de l'Art et des applications pratiques.

A côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fourtier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

PETITS CLICHÉS ET GRANDES ÉPREUVES.

GUIDE PHOTOGRAPHIQUE DU TOURISTE CYCLISTE.
Par Jean BERNARD et L. TOUCHEBEUF.

In-18 jésus; 1898.................................... **2 fr. 75 c.**

REPRODUCTION DES GRAVURES, DESSINS, PLANS, MANUSCRITS,

Par A. COURRÈGES, Praticien.

In-18 jésus, avec figures; 1900 .... **2 fr.**

LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE,

Par A. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens ... **32 fr.**
Chaque volume se vend séparément.................................... **16 fr.**

PRINCIPES ET PRATIQUE D'ART EN PHOTOGRAPHIE,

LE PAYSAGE,

Par Frédéric DILLAYE.

Un volume in-8 avec 32 figures et 34 photogravures de paysages; 1899. **5 fr.**

FORMULES, RECETTES ET TABLES POUR LA PHOTOGRAPHIE ET LES PROCÉDÉS DE REPRODUCTION,

Par le Dr J.-M. EDER.

Édition revue par l'auteur et traduite de l'allemand,
Par G. BRAUN fils.

Un volume in-18 jésus de 185 pages; 1900.................................... **4 fr.**

TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,

Par C. Fabre, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... **48 fr.**
Chaque volume se vend séparément **14** *fr.*

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1er *Supplément* (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. **14** fr.
2e *Supplément* (B). Un beau vol. gr. in-8 de 424 p. avec 221 fig.; 1897. **14** fr.
Les 6 volumes se vendent ensemble.................... **72** fr.

LE FORMULAIRE CLASSEUR DU PHOTO-CLUB DE PARIS.

Collection de formules sur fiches renfermées dans un élégant cartonnage et classées en trois Parties : *Phototypes, Photocopies et Photocalques, Notes et renseignements divers*, divisées chacune en plusieurs Sections;

Par H. Fourtier, P. Bourgeois et M. Bucquet.

Première Série; 1892.. **4** fr.
Deuxième Série; 1894... **3** fr. **50** c.

L'OBJECTIF PHOTOGRAPHIQUE,

ÉTUDE PRATIQUE. EXAMEN. ESSAI. CHOIX ET MODE D'EMPLOI.

Par P. Moëssard,
Lieutenant-Colonel du Génie,
Ancien Élève de l'École Polytechnique.

Un volume grand in-8, avec 116 figures et 1 planche; 1899..... **6** fr. **50** c.

MANUEL DU PHOTOGRAPHE AMATEUR,

Par F. Panajou,
Chef du Service photographique à la Faculté de Médecine de Bordeaux.

3e ÉDITION COMPLÈTEMENT REFONDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE.

Petit in-8, avec 63 figures; 1899.................................. **2** fr. **75** c.

MANUEL PRATIQUE D'HÉLIOGRAVURE EN TAILLE-DOUCE,

Par M. Schiltz.

Un volume in-18 jésus; 1899.. **1** fr. **75** c.

LA PHOTOGRAPHIE ANIMÉE,

Par E. Trutat.
Avec une Préface de M. Marey.

Un volume grand in-8, avec 146 figures et 1 planche; 1899............ **5** fr.

DIX LEÇONS DE PHOTOGRAPHIE,

Par E. Trutat.

Un volume in-18 jésus, avec figures; 1899.................... **2 fr. 75 c.**

TRAITÉ PRATIQUE DES AGRANDISSEMENTS PHOTOGRAPHIQUES A L'USAGE DES AMATEURS,

Par E. Trutat.

2e édition, revue et augmentée. 2 vol. in-18 jésus.................... **5 fr.**

On vend séparément :

Ire Partie : *Obtention des petits clichés*, avec 81 figures; 1900.... **2 fr. 75 c.**
IIe Partie : *Agrandissements*, avec 60 figures; 1897............ **2 fr. 75 c.**

ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR DE LA PHOTOGRAPHIE.

CONFÉRENCES FAITES A LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHOTOGRAPHIE EN 1899.

Brochures in-8; 1899. — *On vend séparément:*

LA PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE, par R. Colson.. **1 fr.**

LA PHOTOCOLLOGRAPHIE, par G. Balagny....... **1 fr. 25 c.**

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LE PORTRAIT EN PHOTOGRAPHIE, par Frédéric Dillaye................ **1 fr. 25 c.**

LA MÉTROPHOTOGRAPHIE, avec 17 figures et 2 planches, par le Colonel A. Laussedat........................ **2 fr. 75 c.**

LA RADIOGRAPHIE ET SES DIVERSES APPLICATIONS, avec 29 figures, par Albert Londe.................... **1 fr. 50 c.**

LA PHOTOGRAPHIE EN BALLON ET LA TÉLÉPHOTOGRAPHIE, avec 19 figures, par H. Meyer-Heine........... **1 fr. 50 c.**

SUR LES PROGRÈS RÉCENTS ACCOMPLIS AVEC L'AIDE DE LA PHOTOGRAPHIE DANS L'ÉTUDE DU CIEL; avec 2 planches, par P. Puiseux.................................. **2 fr.**

LA CHRONOPHOTOGRAPHIE, avec 23 fig., par Marey. **1 fr. 50 c.**

LA PHOTOGRAPHIE DES MONTAGNES, avec 19 figures, par J. Vallot.................................... **1 fr. 75 c.**

LES AGRANDISSEMENTS, avec fig., par E. Wallon. **1 fr. 75 c.**

LA MICROPHOTOGRAPHIE, avec 2 planches, par Monpillard.

LE ROLE DES DIVERSES RADIATIONS EN PHOTOGRAPHIE, avec 8 figures, par P. Villard........................... **1 fr.**

LES PROGRÈS DE LA PHOTOGRAVURE, avec figures, par Léon Vidal.................................. (*Sous presse.*)

28188. — Paris, Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

MASSON & Cie, Éditeurs
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain, Paris
P. nº 183.

EXTRAIT DU CATALOGUE
(Mars 1900)

VIENT DE PARAITRE

LA PRATIQUE DERMATOLOGIQUE

Traité de Dermatologie appliquée

Publié sous la direction de MM.

ERNEST BESNIER, L. BROCQ, L. JACQUET

Par MM. **AUDRY, BALZER, BARBE, BAROZZI, BARTHÉLEMY, BENARD, ERNEST BESNIER, BODIN, BROCQ, DE BRUN, DU CASTEL, J. DARIER, DEHU, DOMINICI, W. DUBREUILH, HUDELO, L. JACQUET, J.-B. LAFFITTE, LENGLET, LEREDDE, MERKLEN, PERRIN, RAYNAUD, RIST, SABOURAUD, MARCEL SÉE, GEORGES THIBIERGE, VEYRIÈRES.**

4 volumes richement cartonnés toile formant ensemble environ 3600 *pages, très largement illustrés de figures en noir et de planches en couleurs. En souscription jusqu'à la publication du Tome II.* **140** fr.
Les volumes paraîtront à des intervalles assez rapprochés pour que l'ouvrage soit complet à la fin de l'année 1901.
Chaque volume sera vendu séparément.

TOME PREMIER. 1 fort vol. in-8º avec 230 figures en noir et 24 planches en couleurs. — Richement cartonné toile. . . **36** fr.

Anatomie et Physiologie de la Peau. — Pathologie générale de la Peau. — Symptomatologie générale des Dermatoses. — Acanthosis Nigricans. — Acnés. — Actinomycose. — Adénomes. — Alopécies. — Anesthésie locale. — Balanites. — Bouton d'Orient. — Brûlures. — Charbon. — Classifications dermatologiques. — Dermatites polymorphes douloureuses. — Dermatophytes. — Dermatozoaires. — Dermites infantiles simples. — Ecthyma.

Le Tome II contiendra les articles : *Eczéma*, par ERNEST BESNIER. — *Électricité*, par BROCQ. — *Électrolyse*, par BROCQ. — *Eléphantiasis*, par DOMINICI. — *Eosinophilie*, par LEREDDE. — *Epithélioma*, par DARIER. — *Eruptions artificielles*, par THIBIERGE. — *Érythème*, par BODIN. — *Érythrodermie*, par BROCQ. — *Favus*, par BODIN. — ***Folliculites***, par HUDELO. — *Furonculose*, par BAROZZI. — *Gale*, par DUBREUILH. — *Greffe*, par BAROZZI. — *Herpès*, par DU CASTEL. — *Icthyose*, par THIBIERGE. — *Impétigo*, par SABOURAUD. — *Kératodermie*, par DUBREUILH. — *Kératose piliaire*, par VEYRIÈRES. — *Langue*, par BÉNARD. — *Lèpre*, par MARCEL SÉE. — *Leucokératose*, par BÉNARD. — *Lichens*, par BROCQ.

Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

Simon DUPLAY
Professeur à la Faculté de médecine
Chirurgien de l'Hôtel-Dieu
Membre de l'Académie de médecine

Paul RECLUS
Professeur agrégé à la Faculté de médecine
Chirurgien des hôpitaux
Membre de l'Académie de médecine

PAR MM.

BERGER, BROCA, PIERRE DELBET, DELENS, DEMOULIN, J.-L. FAURE FORGUE, GÉRARD MARCHANT, HARTMANN, HEYDENREICH, JALAGUIER KIRMISSON, LAGRANGE, LEJARS, MICHAUX, NÉLATON, PEYROT PONCET, QUÉNU, RICARD, RIEFFEL, SEGOND, TUFFIER, WALTHER

Ouvrage complet

DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE

8 *vol. gr. in-8° avec nombreuses figures dans le texte.* . . . . **150** *fr.*

TOME I. — 1 *vol. grand in-8° de* 912 *pages avec* 218 *figures* **18** *fr.*

RECLUS. — Inflammations, traumatismes, maladies virulentes.
BROCA. — Peau et tissu cellulaire sous-cutané.
QUÉNU. — Des tumeurs.
LEJARS. — Lymphatiques, muscles, synoviales tendineuses et bourses séreuses.

TOME II. — 1 *vol. grand in-8° de* 996 *pages avec* 361 *figures* **18** *fr.*

LEJARS. — Nerfs.
MICHAUX. — Artères.
QUÉNU. — Maladies des veines.
RICARD et DEMOULIN. — Lésions traumatiques des os.
PONCET. — Affections non traumatiques des os.

TOME III. — 1 *vol. grand in-8° de* 940 *pages avec* 285 *figures* **18** *fr.*

NÉLATON. — Traumatismes, entorses, luxations, plaies articulaires.
QUÉNU. — Arthropathies, arthrites sèches, corps étrangers articulaires.
LAGRANGE. — Arthrites infectieuses et inflammatoires.
GERARD MARCHANT. — Crâne.
KIRMISSON. — Rachis.
S. DUPLAY. — Oreilles et annexes.

TOME IV. — 1 *vol. grand in-8° de* 896 *pages avec* 354 *figures* **18** *fr.*

DELENS. — L'œil et ses annexes.
GERARD MARCHANT. — Nez, fosses nasales, pharynx nasal et sinus.
HEYDENREICH. — Mâchoires.

TOME V. — 1 *vol. grand in-8° de* 948 *pages avec* 187 *figures* **20** *fr.*

BROCA. — Face et cou. Lèvres, cavité buccale, gencives, palais, langue, larynx, corps thyroïde.
HARTMANN. — Plancher buccal, glandes salivaires, œsophage et pharynx.
WALTHER. — Maladies du cou.
PEYROT. — Poitrine.
PIERRE DELBET. — Mamelle.

TOME VI. — 1 *vol. grand in-8° de* 1127 *pages avec* 218 *figures* **20** *fr.*

MICHAUX. — Parois de l'abdomen.
BERGER. — Hernies.
JALAGUIER. — Contusions et plaies de l'abdomen, lésions traumatiques et corps étrangers de l'estomac et de l'intestin. Occlusion intestinale, péritonites, appendicite.
HARTMANN. — Estomac.
FAURE et RIEFFEL. — Rectum et anus.
HARTMANN et GOSSET. — Anus contre nature. Fistules stercorales.
QUENU. — Mésentère. Rate. Pancréas.
SEGOND. — Foie.

TOME VII. 1 *fort vol. gr. in-8° de* 1272 *pages,* 297 *fig. dans le texte* **25** *fr.*

WALTHER. — Bassin.
FORGUE. — Urètre et prostate.
RECLUS. — Organes génitaux de l'homme.
RIEFFEL. — Affections congénitales de la région sacro-coccygienne.
TUFFIER. — Rein. Vessie. Uretères. Capsules surrénales.

TOME VIII. 1 *fort vol. gr. in-8° de* 971 *pages,* 163 *fig. dans le texte* **20** fr.

MICHAUX. — Vulve et vagin.
PIERRE DELBET. — Maladies de l'utérus.
SEGOND. — Annexes de l'utérus, ovaires, trompes, ligaments larges, péritoine pelvien.
KIRMISSON. — Maladies des membres.

Traité de Pathologie générale

Publié par **Ch. BOUCHARD**
Membre de l'Institut
Professeur de pathologie générale à la Faculté de Médecine de Paris.

SECRÉTAIRE DE LA RÉDACTION : **G.-H. ROGER**
Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, Médecin des hôpitaux.

6 volumes grand in-8°, avec figures dans le texte.
Prix en souscription jusqu'à la publication du t. V. **112** fr.

TOME I

1 vol. grand in-8° de 1018 pages avec figures dans le texte : **18** *fr.*

Introduction à l'étude de la pathologie générale, par G.-H. ROGER. — Pathologie comparée de l'homme et des animaux, par G.-H. ROGER et P.-J. CADIOT. — Considérations générales sur les maladies des végétaux, par P. VUILLEMIN. — Pathologie générale de l'embryon. Tératogénie, par MATHIAS DUVAL. — L'hérédité et la pathologie générale, par LE GENDRE. — Prédisposition et immunité, par BOURCY. — La fatigue et le surmenage, par MARFAN. — Les Agents mécaniques, par LEJARS. — Les Agents physiques. Chaleur. Froid. Lumière. Pression atmosphérique. Son, par LE NOIR. — Les Agents physiques. L'énergie électrique et la matière vivante, par D'ARSONVAL. — Les Agents chimiques : les caustiques par LE NOIR. — Les intoxications, par G.-H. ROGER.

TOME II

1 vol. grand in-8° de 940 pages avec figures dans le texte : **18** *fr.*

L'infection, par CHARRIN. — Notions générales de morphologie bactériologique, par GUIGNARD. — Notions de chimie bactériologique, par HUGOUNENQ. — Les microbes pathogènes, par ROUX. — Le sol, l'eau et l'air, agents des maladies infectieuses, par CHANTEMESSE. — Des maladies épidémiques, par LAVERAN. — Sur les parasites des tumeurs épithéliales malignes, par RUFFER. — Les parasites, par R. BLANCHARD.

TOME III

1 vol. in-8° de plus de 1400 pages, avec figures dans le texte, publié en deux fascicules : **28** *fr,*

Fasc. I. — Notions générales sur la nutrition à l'état normal, par E. LAMBLING. — Les troubles préalables de la nutrition, par CH. BOUCHARD. — Les réactions nerveuses, par CH. BOUCHARD et G.-H. ROGER. — Les processus pathogéniques de deuxième ordre, par G.-H. ROGER.

Fasc. II. — Considérations préliminaires sur la physiologie et l'anatomie pathologiques, par G.-H. ROGER. — De la fièvre, par LOUIS GUINON. — L'hypothermie, par J.-F. GUYON. — Mécanisme physiologique des troubles vasculaires, par E. GLEY — Les désordres de la circulation dans les maladies, par A. CHARRIN. — Thrombose et embolie, par A. MAYOR. — De l'inflammation, par J. COURMONT. — Anatomie pathologique générale des lésions inflammatoires, par M. LETULLE. — Les altérations anatomiques non inflammatoires, par P. LE NOIR. — Les tumeurs, par P. MENETRIER.

TOME IV

1 vol. in-8° de 719 pages avec figures dans le texte : **16** *fr.*

Evolution des maladies, par DUCAMP. — Sémiologie du sang, par A. GILBERT. — Spectroscopie du sang. Sémiologie, par A. HÉNOCQUE. — Sémiologie du cœur et des vaisseaux, par R. TRIPIER. — Sémiologie du nez et du pharynx nasal, par M. LERMOYEZ et M. BOULAY. Sémiologie du larynx, par M. LERMOYEZ et M. BOULAY. — Sémiologie des voies respiratoires, par M. LEBRETON. — Sémiologie générale du tube digestif, par P. LE GENDRE.

Pour paraître prochainement

TOME V

Par MM. ARNOZAN, CHABRIÉ, CHARRIN, CHAUFFARD, DEJERINE, PIERRE DELBET, HALL .

Traité d'Anatomie Humaine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

P. POIRIER
Professeur agrégé
à la Faculté de Médecine de Paris
Chirurgien des Hôpitaux.

A. CHARPY
Professeur d'anatomie
à la Faculté de Médecine
de Toulouse.

AVEC LA COLLABORATION DE

O. Amoëdo. — Branca. — B. Cunéo. — P. Fredet. — P. Jacques. Th. Jonnesco. — E. Laguesse. — L. Manouvrier. — A. Nicolas. M. Picou. — A. Prenant. — H. Rieffel. — Ch. Simon. — A. Soulié.

5 volumes grand in-8°. *En souscription :* **150 fr.**
Chaque volume est illustré de nombreuses figures, la plupart tirées en plusieurs couleurs d'après les dessins originaux de MM. Ed. Cuyer et A. Leuba.

ÉTAT DE LA PUBLICATION AU 1er MARS 1900

TOME PREMIER

(*Volume complet.*)

Embryologie; Ostéologie; Arthrologie. *Deuxième édition.* Un volume grand in-8° avec 807 figures en noir et en couleurs . . . . . **20 fr.**

TOME DEUXIÈME

1er Fascicule : **Myologie.** Un volume grand in-8° avec 312 figures. **12 fr.**

2e Fascicule : **Angéiologie** (*Cœur et Artères*). Un volume grand in-8° avec 145 figures en noir et en couleurs . . . . **8 fr.**

3e Fascicule : **Angéiologie** (*Capillaires, Veines*). Un volume grand in-8° avec 75 figures en noir et en couleurs . . . . **6 fr.**

TOME TROISIÈME

(*Volume complet.*)

1er Fascicule : **Système nerveux** (*Méninges, Moelle, Encéphale*). 1 vol. grand in-8° avec 201 figures en noir et en couleurs . . **10 fr.**

2e Fascicule : **Système nerveux** (*Encéphale*). Un vol. grand in-8° avec 206 figures en noir et en couleurs. . . . . **12 fr.**

3e Fascicule : **Système nerveux** (*Les Nerfs. Nerfs crâniens. Nerfs rachidiens*). 1 vol. grand in-8° avec 205 figures en noir et en couleurs. . . . . **12 fr.**

TOME QUATRIÈME

(*Volume complet.*)

1er Fascicule : **Tube digestif.** Un volume grand in-8°, avec 158 figures en noir et en couleurs . . . . **12 fr.**

2e Fascicule : **Appareil respiratoire** ; *Larynx, trachée, poumons, plèvres, thyroïde, thymus.* Un volume grand in-8°, avec 121 figures en noir et en couleurs. . . . . **6 fr.**

3e Fascicule : **Annexes du tube digestif**; *Dents, glandes salivaires, foie, voies biliaires, pancréas, rate.* **Péritoine.** 1 vol. grand in-8° avec nombreuses figures en noir et en couleurs.

IL RESTE A PUBLIER :

Les Lymphatiques qui termineront le tome II. **Les Organes génito-urinaires** et les **Organes des sens** feront, afin d'éviter des volumes d'un maniement difficile, l'objet d'un tome V qui contiendra, en outre, un chapitre d'*Indications anthropométriques* et la *Table alphabétique des matières* de l'ouvrage.

Leçons sur les Maladies nerveuses. *Deuxième série :* **Hôpital Saint-Antoine**, par **E. BRISSAUD**, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine, recueillies et publiées par **Henry MEIGE**. 1 volume grand in-8° avec 165 figures dans le texte . . . . **15 fr.**

Précis d'anatomie pathologique, par **L. BARD**, professeur à la Faculté de médecine de l'Université de Lyon, médecin de l'Hôtel-Dieu. *Deuxième édition, revue et augmentée*, avec 125 figures dans le texte. 1 volume in-16 diamant, de XII-804 pages, cartonné toile, tranches rouges . . . . **7 fr. 50**

Traité d'Ophtalmoscopie, par **Étienne ROLLET**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien des hôpitaux de Lyon. 1 volume in-8° avec 50 photographies en couleurs et 75 figures dans le texte, cartonné toile, tranches rouges. . . . . **9 fr.**

Lunettes et pince-nez, Etude médicale et pratique, par **George J. BULL**, docteur en médecine des Facultés de M. Gill (Montréal) et de Paris, avec une introduction par **E. JAVAL**, membre de l'Académie de médecine, directeur du Laboratoire d'ophtalmologie à la Sorbonne. *Deuxième édition, revue et augmentée.* 1 vol. in-8° avec 66 figures dans le texte. . . . . **2 fr.**

Les Enfants assistés de France, par **Henri MONOD**, conseiller d'État, directeur de l'Assistance et de l'Hygiène publiques, membre de l'Académie de médecine. 1 volume in-8° . . . . **3 fr.**

Consultations médicales sur quelques maladies fréquentes. *Quatrième édition, revue et considérablement augmentée*, suivie de **quelques principes de Déontologie médicale** et précédée de **quelques règles pour l'examen des malades**, par le Dr **J. GRASSET**, professeur de clinique médicale à l'Université de Montpellier, correspondant de l'Académie de médecine. 1 volume in-16, reliure souple, peau pleine. . . . . . . **4 fr. 50**

Traité de Microbiologie, par **E. DUCLAUX**, membre de l'Institut de France, directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut national agronomique.

Tome I : **Microbiologie générale.** 1 volume grand in-8°, avec figures . . . . **15 fr.**

Tome II : **Diastases, toxines et venins.** 1 vol. gr. in-8°, avec figures . . . . **15 fr.**

Tome III : **Fermentation alcoolique.** 1 volume grand in-8°, avec figures dans le texte. . . . . **15 fr.**

Traité de la Cystostomie sus-pubienne chez les prostatiques. Création d'un urèthre hypogastrique : application de cette méthode aux diverses affections des voies urinaires, par **Antonin PONCET**, professeur de clinique chirurgicale à l'Université de Lyon, ex-chirurgien en chef de l'Hôtel-Dieu, membre correspondant de l'Académie de médecine, et **Xavier DELORE**, chef de clinique chirurgicale à l'Université de Lyon. *Ouvrage couronné par l'Académie de médecine (prix d'Argenteuil).* 1 volume in-8°, avec 42 figures dans le texte. . . **8 fr.**

Traité clinique de l'Actinomycose humaine, des pseudo-Actinomycoses et de la Botryomycose, par le professeur **A. PONCET** et **L. BÉRARD**, chef de clinique à la Faculté de médecine de Lyon, ancien interne des hôpitaux. *Ouvrage couronné par l'Académie de médecine et par l'Institut.* 1 volume in-8°, avec 45 figures dans le texte et 4 planches hors texte en couleurs . . . . **12 fr.**

Traité des maladies chirurgicales d'origine congénitale, par le Dr **E. KIRMISSON**, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien de l'hôpital Trousseau, membre de la Société de Chirurgie. 1 volume grand in-8° avec 311 figures dans le texte et 2 planches en couleurs. . . . . **15 fr.**

Manuel de Pathologie externe, par MM. **RECLUS, KIRMISSON, PEYROT, BOUILLY**, professeurs agrégés à la Faculté de médecine de Paris, chirurgiens des hôpitaux. **Édition complète illustrée de 720 figures.** 4 volumes in-8°. . . . . **40 fr.**

Chaque volume est vendu séparément. . . . . **10 fr.**

Cliniques chirurgicales de l'Hôtel-Dieu, par **Simon DUPLAY**, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine, chirurgien de l'Hôtel-Dieu, recueillies et publiées par les Drs **Maurice CAZIN**, chef de clinique chirurgicale à l'Hôtel-Dieu, et **S. CLADO**, chef des travaux gynécologiques. *Troisième série.* 1 volume grand in-8° avec figures . . . . **8 fr.**

Éléments de Chimie physiologique, par **Maurice ARTHUS**, professeur de physiologie et de chimie physiologique à l'Université de Fribourg (Suisse). *Troisième édition revue et augmentée.* 1 volume in-16, avec figures dans le texte, cartonné toile, tranches rouges . . . . **4 fr.**

Bibliothèque d'Hygiène thérapeutique

DIRIGÉE PAR

Le Professeur PROUST

Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu,
Inspecteur général des Services sanitaires.

*Chaque ouvrage forme un volume in-16, cartonné toile, tranches rouges, et est vendu séparément : **4** fr.*

Chacun des volumes de cette collection n'est consacré qu'à une seule maladie ou à un seul groupe de maladies. Grâce à leur format, ils sont d'un maniement commode. D'un autre côté, en accordant un volume spécial à chacun des grands sujets d'hygiène thérapeutique, il a été facile de donner à leur développement toute l'étendue nécessaire.

L'hygiène thérapeutique s'appuie directement sur la pathogénie ; elle doit en être la conclusion logique et naturelle. La genèse des maladies sera donc étudiée tout d'abord. On se préoccupera moins d'être absolument complet que d'être clair. On ne cherchera pas à tracer un historique savant, à faire preuve de brillante érudition, à encombrer le texte de citations bibliographiques. On s'efforcera de n'exposer que les données importantes de pathogénie et d'hygiène thérapeutique et à les mettre en lumière.

VOLUMES PARUS

L'Hygiène du Goutteux, par le professeur Proust et A. Mathieu, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène de l'Obèse, par le professeur Proust et A. Mathieu, médecin de l'hôpital Andral.

L'Hygiène des Asthmatiques, par E. Brissaud, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

L'Hygiène du Syphilitique, par H. Bourges, préparateur au laboratoire d'hygiène de la Faculté de médecine.

Hygiène et thérapeutique thermales, par G. Delfau, ancien interne des hôpitaux de Paris.

Les Cures thermales, par G. Delfau, ancien interne des hôpitaux de Paris.

L'Hygiène du Neurasthénique, par le professeur Proust et G. Ballet, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris.

L'Hygiène des Albuminuriques, par le Dr Springer, ancien interne des hôpitaux de Paris, chef de laboratoire de la Faculté de médecine à la Clinique médicale de l'hôpital de la Charité.

L'Hygiène du Tuberculeux, par le Dr Chuquet, ancien interne des hôpitaux de Paris, avec une introduction du Dr Daremberg, membre correspondant de l'Académie de médecine.

Hygiène et thérapeutique des maladies de la Bouche, par le Dr Cruet, dentiste des hôpitaux de Paris, avec une préface de M. le professeur Lannelongue, membre de l'Institut.

Hygiène des maladies du Cœur, par le Dr Vaquez, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux, avec une préface du professeur Potain.

Hygiène du Diabétique, par A. Proust et A. Mathieu.

L'Hygiène du Dyspeptique, par le Dr Linossier, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, membre correspondant de l'Académie de médecine, médecin à Vichy.

VOLUMES EN PRÉPARATION

Hygiène thérapeutique des maladies de la Peau, par le Dr Thibierge.

PETITE BIBLIOTHÈQUE DE " LA NATURE "

Recettes et Procédés utiles, recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature. Neuvième édition.*

Recettes et Procédés utiles. *Deuxième série* : **La Science pratique,** par Gaston TISSANDIER. *Cinquième édition*, avec figures dans le texte.

Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques. *Troisième série*, par Gaston TISSANDIER. *Troisième édition*, avec 91 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. *Quatrième série*, par Gaston TISSANDIER. *Deuxième édition*, avec 38 figures dans le texte.

Recettes et Procédés utiles. *Cinquième série*, par J. LAFFARGUE, secrétaire de la rédaction de *la Nature*. Avec figures dans le texte.

Chacun de ces volumes in-18 est vendu séparément

Broché . . . . **2 fr. 25** | Cartonné toile . . . . **3 fr.**

La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire, par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature. Septième édition* des *Récréations scientifiques. Ouvrage couronné par l'Académie* (*Prix Montyon*). Un volume in-8° avec nombreuses figures dans le texte. Broché, **3** fr. Cartonné toile, **4** fr.

Dictionnaire usuel des Sciences médicales

PAR MM.

DECHAMBRE, MATHIAS DUVAL, LEREBOULLET

Membres de l'Académie de médecine.

TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET COMPLÉTÉE

1 vol. gr. in-8° de 1.800 pages, avec 450 fig., relié toile. **25** fr.

Ce dictionnaire usuel s'adresse à la fois aux médecins et aux gens du monde. Les premiers y trouveront aisément, à propos de chaque maladie, l'exposé de tout ce qu'il est essentiel de connaître pour assurer, dans les cas difficiles, un diagnostic précis. Les gens du monde se familiariseront avec les noms souvent barbares que l'on donne aux symptômes morbides et aux remèdes employés pour les combattre. En attendant le médecin, ils pourront parer aux premiers accidents, et, en cas d'urgence, assurer les premiers secours.

Traité d'Analyse chimique
QUANTITATIVE PAR ÉLECTROLYSE

Par J. RIBAN

Professeur chargé du cours d'analyse chimique
et maître de conférences à la Faculté des sciences de l'Université de Paris.

1 vol. grand in-8°, avec 96 figures dans le texte. 9 *fr.*

L'analyse quantitative par électrolyse acquiert chaque jour une plus grande importance.

Le livre que l'auteur présente aujourd'hui sur ce sujet a pour but, non seulement d'initier le lecteur à l'analyse chimique par électrolyse, mais encore de lui servir de guide dans ses applications journalières.

Tenu au courant des derniers progrès accomplis, il résume l'état actuel de la science sur la question qui en fait l'objet.

Manuel pratique de l'Analyse des Alcools
ET DES SPIRITUEUX

PAR

Charles GIRARD
Directeur du Laboratoire municipal
de la Ville de Paris.

Lucien CUNIASSE
Chimiste-expert
de la Ville de Paris.

1 volume in-8° avec figures et tableaux dans le texte. Relié toile. 7 *fr.*

STATION DE CHIMIE VÉGÉTALE DE MEUDON
(1883-1899)

Chimie végétale et agricole

PAR

M. BERTHELOT

Sénateur, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences,
Professeur au Collège de France.

4 volumes in-8° avec figures dans le texte . . . . . . 36 fr.

Traité de Géologie

Par **A. DE LAPPARENT**

Membre de l'Institut, professeur à l'École libre des Hautes-Études.

QUATRIÈME ÉDITION

entièrement refondue et considérablement augmentée.

3 *vol. grand in*-8°, *d'environ* 1.850 *pages, avec nombreuses figures, cartes et croquis*. . . . . . . **35** fr.

La quatrième édition du *Traité de Géologie* ne se distingue pas seulement par le soin que l'auteur a mis à tenir son œuvre au courant de toutes les acquisitions nouvelles de la science, soin dont témoigne suffisamment l'augmentation considérable des chapitres consacrés aux terrains sédimentaires.

Ce qui caractérise essentiellement cette nouvelle édition, c'est la refonte devant laquelle l'auteur n'a pas reculé pour substituer à la considération des *systèmes* géologiques celle des *étages*, divisions beaucoup plus étroites, dont il s'est efforcé de suivre les variations d'une façon méthodique. Pour cela, il a essayé de reconstruire, autant que possible pour chaque étage, les contours probables des anciennes mers. On trouvera ce dessein réalisé par environ 20 planisphères, 30 cartes d'Europe et 25 cartes de France. C'est la première fois qu'une pareille tentative est faite sur une aussi vaste échelle. Si l'hypothèse a nécessairement une grande part dans ces reconstitutions qui ne peuvent être considérées que comme de simples ébauches, on ne saurait méconnaître le grand intérêt qu'elles donnent à l'histoire des périodes, en dépouillant les descriptions géologiques de leur aridité traditionnelle. On reconnaîtra en même temps qu'elles sont de nature à simplifier beaucoup la tâche des étudiants.

Aussi avons-nous la confiance que l'ouvrage ainsi amélioré, augmenté de plus de 200 pages et enrichi d'une centaine de dessins nouveaux, méritera de plus en plus le crédit exceptionnel dont il a joui jusqu'à présent.

Les tertres funéraires d'Avezac-Prat (*Hautes-Pyrénées*), par **Ed. PIETTE** et **J. SACAZE**. 1 album grand in-4°, contenant 4 feuilles de texte et 29 planches lithographiées en couleurs, par J. Pilloy . . . . **25** fr.

L'Anthropologie et la science sociale, *Science et foi*, par **Paul TOPINARD**, ancien secrétaire général de la Société d'anthropologie de Paris. 1 vol. in-8° écu de 578 pages . . . . . **6** fr.

Swedenborg : *Histoire d'un visionnaire au XVIIIe siècle*, par le Dr **Gilbert BALLET**, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine, membre de la Société de neurologie et de la Société médico-psychologique. 1 vol. in-16, avec un portrait de Swedenborg . . . . **2 fr. 50**

LA GÉOGRAPHIE

BULLETIN

DE LA

Société de Géographie

PUBLIÉ TOUS LES MOIS PAR

LE BARON HULOT, Secrétaire général de la Société

ET

M. CHARLES RABOT, Secrétaire de la Rédaction

La Société de Géographie a, jusqu'à la fin de l'année 1899, consacré à la publication des comptes rendus de ses séances et des communications de ses membres deux recueils distincts : le *Bulletin trimestriel* et les *Comptes rendus*. La Société a désiré, à partir de 1900, en agrandir le cadre et faire de la 8e série de ses publications, sous le nom de *La Géographie*, un organe plus complet, et qui devînt à proprement parler un journal digne d'elle, digne aussi de l'importance que prend de jour en jour en France la science géographique.

Chaque numéro, du format grand in-8°, composé de 80 pages et accompagné de cartes et de gravures, comprend des mémoires, une chronique, une bibliographie et le compte rendu des séances de la Société de Géographie.

Dans le nouveau recueil, les explorateurs exposent les résultats techniques de leurs voyages ; les savants, leurs études sur les phénomènes actuels, et leurs recherches dans le domaine des sciences naturelles connexes à la géographie. La nouvelle publication n'est pas un recueil de récits de voyages pittoresques, mais d'observations et de renseignements scientifiques, Elle s'efforce de suivre la grande tradition géographique de la France, illustrée par les d'Abbadie, les Duveyrier, les Grandidier, et continuée avec éclat par de jeunes explorateurs. L'étude de la terre, à tous les points de vue et considérée sous tous ses aspects, tel est le programme de la Société de Géographie, tel sera celui de son nouvel organe.

La chronique rédigée par des spécialistes pour chaque partie du monde fait connaître, dans le plus bref délai, toutes les nouvelles reçues des voyageurs en mission par la Société de Géographie, et présente un résumé des renseignements fournis par les publications étrangères : elle constitue, en un mot, un résumé du *mouvement géographique* pour chaque mois.

PRIX DE L'ABONNEMENT ANNUEL

PARIS : **24** fr. — DÉPARTEMENTS : **26** fr. — ÉTRANGER : **28** fr.

Prix du numéro : **2** fr. **50**

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassette. — 18083.





